FEB 18 1925

1925 No. 1—5.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 109.

ERSTES BIS FÜNFTES HEFT

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagshandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im [illegible]

Inhalt.

Seite

K. Brand: Zur Kenntnis der Halochromie bei Triphenylmethan- und Azoverbindungen. Gleichzeitig X. Mitteilung: Über Thiophenole und die farbvertiefende Wirkung der Alkylmercaptogruppen. (Nach gemeinsamen Versuchen mit O. Stallmann, W. Groebe u. H. Stein.) 1

Paul Pfeiffer: Versuche zur Darstellung metakondensierter Ringsysteme in der aromatischen Reihe. (Experimentell bearbeitet von E. Prahl, W. Fitz und W. Stoll.) 41

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

I. Otto Fischer, Emil Diepolder † und Edgar Wölfel: Zur Kenntnis substituierter γ-Aminochinoline 59

II. Otto Fischer, Alfred Müller u. Anton Vilsmeier: Über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Methyl-(Äthyl-)acetanilid. Synthesen von γ-Chlorisochinocyaninen 69

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und E. Dunker: Über die Kondensation von Oxy- und Methoxychinaldinen sowie α-Oxylepidin mit aromatischen Aldehyden 88

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

K. v. Auwers und K. Möller: Über Bildung und spektrochemisches Verhalten hydrierter Naphthalinderivate 124

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

Hans Schmalfuß und Kurt Kalle: Ein Apparat zum Einengen besonders empfindlicher Lösungen 153

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

Hans Schmalfuß und Max Wetzel: Über Grignardierungen bei Gegenwart von Wasser 158

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Zur Kenntnis der Halochromie bei Triphenylmethan- und Azoverbindungen.

Gleichzeitig X. Mitteilung:

Über Thiophenole und die farbvertiefende Wirkung der Alkylmercaptogruppen.[1])

Von

K. Brand.

(Nach gemeinsamen Versuchen mit **O. Stallmann, W. Groebe** und **H. Stein.**)

(Eingegangen am 15. September 1924.)

Während die Lösungen von o,o'- und p,p'-Azo-anisol in Eisessig–Schwefel- und -Salzsäure satte rote Farbe zeigen, sehen die Lösungen von o,o'- und p,p'-Azo-phenyl-methylsulfid und -äthyl-sulfid unter denselben Bedingungen tief und satt blau aus. Gemeinsam mit A. Wirsing und mit P. Grobel hat K. Brand[2]) die Farbträger dieser blauen Lösungen in fester Form dargestellt und analysiert. Ersatz des Azophenoläther–Sauerstoffs durch Schwefel hat also Vertiefung der Farbe bei den halochromen Salzlösungen von Rot nach Blau zur Folge, d. h. Verschiebung der Absorption dieser Lösungen nach dem Gebiete langwelliger Strahlen. In demselben Sinne wirkt Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel in den halochromen Salzen der Methoxytriphenylcarbinole, wie K. Brand gemeinsam mit O. Stallmann, W. Vogt, W. Groebe und

---

[1]) S. vorläufige Mitteilung: Vortrag des Verfassers auf der Hauptversammlung Deutscher Chemiker in Hamburg 1922.

[2]) Ber. **42**, 3463 (1909); **45**, 1757 (1912); **46**, 820 (1913); **56**, 2563 (1923). Hier muß es auf S. 2567 statt o,o'- heißen: p,p'-Azophenyl-äthylsulfid-Silbernitrat.

H. Stein zeigen konnte.[1]) Folgende Tabelle gibt darüber Auskunft:

Lösungsmittel: Eisessig–Schwefelsäure. Triphenyl-carbinol: Gelb.

Zahl und Stellung der Substituenten	Methoxy-triphenyl-carbinole	Methylmercapto-triphenyl-carbinole	Dimethylamino-triphenyl-carbinole
o	Kirschrot	Gelbstichig-Grün	Blauviolett
o,o′	Braunviolett	Gelbstichig-Grün	?
o,o′,o″	Blauviolett	Gelbstichig-Grün	?
p	Orange	Rotviolett	Orange
p,p′	Rotorange-Dunkelrot	Blaustichig-Grün	Blaustichig-Grün
p,p′,p″	Orange-Rot	Blauviolett	Violett

Während die dunkelgrünen bis schwarzen Doppelverbindungen der o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze mit Eisen-3- und Zinn-4-chlorid bisher nur in schmieriger Form erhalten wurden, konnten von den p-Methylmercapto-triphenyl-carbonium-chloriden zum Teil prachtvoll krystallisierende Doppelsalze erhalten werden.[2])

Da es uns zunächst darauf ankam, die dem Auge sichtbare farbvertiefende Wirkung der Methylmercaptogruppe genau zu verfolgen und mit der der Methoxygruppe und Dimethylaminogruppe zu vergleichen, so haben wir die Molarextinktionen der halochromen Salzlösungen von Azo-anisolen, Azophenylmethylsulfiden, Methoxy-, Methylmercapto- und Dimethylamino-triphenyl-carbinolen mit dem Spektrophotometer von König-Martens für verschiedene Wellenlängen bestimmt. Das Spektrophotometer war unter Verwendung einer Uviollampe mit einer Kalium-dichromat-Lösung geeicht worden und wurde mit einer Azolampe beleuchtet. Herrn Prof. Dr. Schaum, in dessen Institut das Spektrophotometer zurzeit aufgestellt ist, danke ich herzlichst für die liebenswürdige Gastfreundschaft und die jederzeit freundliche Unterstützung durch seinen erfahrenen Rat.

---

[1]) Ber. **54**, 1578 (1921); dies. Journ. [2] **107**, 358 und 384; **108**, 1 und 19 (1924).

[2]) Brand u. Stallmann, dies. Journ. [2] **107**, 358 und Brand u. Vogt, ebenda S. 384 (1924).

Zur Vervollständigung der erhaltenen Ergebnisse, die in den folgenden Schaulinien dargestellt sind — auf den Abszissen sind die Schwingungszahlen, auf den Ordinaten die Molarextinktionen aufgetragen —, haben wir auch die o- und p-Nitro-, -Azoxy- und -Azo-anisole und -phenylmethylsulfide in unsere Untersuchungen einbezogen. Doch verzichten wir auf die Wiedergabe der Absorptionskurven dieser zuletzt genannten Verbindungen, da sie nur kleine Bruchstücke, und zwar wenig charakteristische, der Gesamtabsorption darstellen.

A. o- und p-Nitro-anisol und o- und p-Nitro-phenylmethylsulfid (mit Stallmann).

o- und p-Nitro-anisol wurden von Kahlbaum bezogen und vor der Verwendung durch Destillation und Umkrystallisieren gereinigt, o- und p-Nitro-phenylmethylsulfid wurden nach hier ausgearbeiteten Methoden rein dargestellt.[1]) Die Farbe der Nitro-phenylmethylsulfide ist tiefer als die der Nitro-anisole: o-Nitro-anisol sieht nur schwach gelb, o-Nitro-phenylmethylsulfid dagegen eigelb aus. Auch der im Sichtbaren liegende, allerdings nur kurze Ast der Absorptionskurven, welche wir von den beiden Nitro-anisolen und Nitro-phenylmethylsulfiden in Eisessig mit dem König-Martens aufnehmen konnten, zeigte, daß die bathochrome Wirkung der Methylmercaptogruppe größer ist als die der Methoxygruppe.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die gelbe Farbe der Lösungen sowohl von o- und p-Nitro-anisol, als auch von o- und p-Nitro-phenylmethylsulfid in Eisessig oder Alkohol auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure tiefer wird: die genannten Nitroverbindungen geben mithin halochrome Lösungen. Die von uns aufgenommenen Absorptionskurven bestätigten den subjektiven Befund. Es geht nicht an, diese Halochromie durch Anlagerung von Säure an die Methoxy- oder Methylmercaptogruppe zu erklären, da eine solche Addition nicht Farbvertiefung, sondern Farbaufhellung zur Folge haben sollte. Denn das o-Nitro-phenyl-dimethyl-sulfoniummethylsulfat sieht in festem Zustande und in Lösung farblos aus — und auch die Lösung des o-Nitro-phenyl-dimethyl-

[1]) Vgl. Fußnote auf S. 1.

sulfonium-jodids in Wasser ist farblos —, während das eigelbe Nitro-phenylmethylsulfid auch gelbe Lösungen gibt.[1])

Nach Pfeiffer[2]) zeigen einfache Nitroverbindungen keine Halochromie, wohl aber die den Chalkonen nahestehenden Nitroverbindungen, wie Nitro-styrole und Nitro-stilbene. Und zwar verstärkt ein Eintritt der Methoxygruppe in die Nitroverbindungen die beobachtete Farbvertiefung. In den Nitro-anisolen und Nitro-phenylmethylsulfiden liegen mithin verhältnismäßig einfache Nitroverbindungen mit der Neigung zur Bildung halochromer Lösungen vor. Einen Fall von Halochromie bei einfachen Nitroverbindungen hat schon Hugo Kauffmann[3]) beschrieben: Benzolsulfo-o-nitroanilid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

P. Pfeiffer[2]) sieht die Ursache für die Halochromie der Nitroverbindungen in einer Anlagerung der Säure an den Sauerstoff der Nitrogruppe, wodurch ein ungesättigtes, also chromophores Stickstoffatom entstehen soll. Im Sinne von Pfeiffer wäre also die von uns beobachtete Halochromie auf die Bildung von Anlagerungsverbindungen folgender Form zurückzuführen:

$$CH_3O.C_6H_4.NO_2\ldots HX \quad \text{und} \quad CH_3S.C_6H_4.NO_2\ldots HX,$$

in denen die Wirkung des chromophoren Stickstoffatoms durch die auxochromen Methoxy- und noch stärker durch die Methylmercaptogruppen unterstützt wird.

Cherbuliez[4]) gibt den Salzen der Nitroverbindungen Komplexformeln, die für die Salze der Nitro-anisole und Nitrophenylmethylsulfide folgende Gestalt haben würden:

$$\left[CH_3O.C_6H_4.N\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right].X \quad \text{und} \quad \left[CH_3S.C_6H_4.N\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right].X.$$

B. Azoxy-anisole und Azoxy-phenylmethylsulfide (mit Stallmann).

Die verwandten Azoxyverbindungen waren mit besonderer Sorgfalt von beigemischten Azoverbindungen gereinigt worden,

---

[1]) Brand u. Stallmann, Ber. **54**, 1578 (1921).
[2]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen. Stuttgart 1922.
[3]) Ber. **45**, 785 (1912).
[4]) Chem. Zentralbl. **1923**, I, 1491; Helv. chim. Acta **6**, 281 (1923).

ihre Lösungen gaben daher auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure weder Rot- noch Blaufärbung.[1]) Auch an ihnen konnte durch bloßen Augenschein wahrgenommen werden — und diese subjektive Beobachtung fand im Gange des im Sichtbaren liegenden Astes[2]) der Absorptionskurven eine Bestätigung —, daß die Azoxy-phenylmethylsulfide etwas tiefer farbig sind als die entsprechenden Azoxy-anisole.

Halochromie konnten wir bei diesen Azoxyverbindungen nicht feststellen, dagegen scheinen aber Azoxy-anisole und -phenylmethylsulfide von Eisessig–Schwefel- und -Salzsäure chemisch verändert zu werden. Und zwar deutet der sich hierbei vollziehende Wandel der Farbe ihrer Lösungen in Rot bzw. Blau darauf hin, daß sich unter den Umwandlungsprodukten auch Azo-anisole und Azo-phenylmethylsulfide befinden. Daher gibt denn auch die Lösung von o,o′-Azoxy-phenylmethylsulfid in Eisessig–Schwefelsäure nach einiger Zeit eine Absorptionskurve von ähnlicher Form wie die der entsprechenden Lösung von o,o′-Azo-phenylmethylsulfid (vgl. Tafel A, 3 und 6).

C. Azo-anisole und Azo-phenylmethylsulfide (mit Stallmann).

Die nach den hier ausgearbeiteten Methoden und nach Angaben anderer bereiteten Azoverbindungen wurden gegebenenfalls zur Reinigung in konzentrierter Salzsäure gelöst, aus der filtrierten Lösung mit Wasser gefällt und mehrmals umkrystallisiert. Wenn auch die maximale Absorption der Azoverbindungen noch im Ultraviolett liegt, so ließen doch die im Sichtbaren liegenden Absorptionskurventeile die farbvertiefende Wirkung der Methoxy- und Methylmercaptogruppe erkennen.

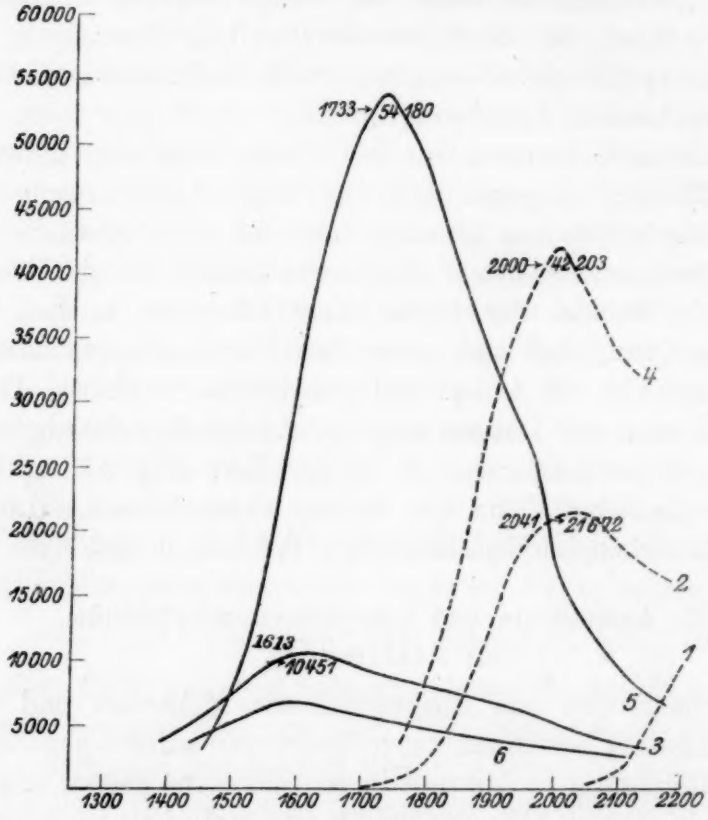
Sehr scharf aber kommt die auxochrome Wirkung der beiden Gruppen in den halochromen Salzlösungen der untersuchten Azoverbindungen zum Ausdruck (vgl. Tafel A). Während das Absorptionsmaximum einer Azobenzollösung in Eisessig–Salzsäure noch im Ultraviolett zu suchen ist (A, 1), weist die entsprechende Lösung von o,o′-Azo-anisol bereits im Grün bei

---

[1]) Nur Azo-, nicht aber Azoxyverbindungen lösen sich mit roter oder blauer Farbe in konzentrierter Salzsäure; vgl. Einleitung.

[2]) Die Ausdehnung der in dieser Arbeit wiedergegebenen Untersuchungen auf das Ultraviolett ist in Vorbereitung.

$\lambda = 490$, S.Z.[1]) = 2041 ein Maximum auf, und in den Eisessig–Salzsäurelösungen von p,p′-Azo-anisol finden wir ein Maximum bei $\lambda = 500$, S.Z. = 2000 (A, 2 und 4).



Tafel A.

1. Azobenzol + Salzsäure.
2. o,o′-Azoanisol + Salzsäure.
3. o,o′-Azophenylmethylsulfid + Salzsäure.
4. p,p′-Azoanisol + Salzsäure.
5. p,p′-Azophenylmethylsulfid + Salzsäure.
6. o,o′-Azoxyphenylmethylsulfid + Schwefelsäure.

Entsprechend der stärker farbvertiefenden Wirkung der Methylmercaptogruppe treten in den Lösungen von o,o′- und p,p′-Azo-phenylmethylsulfid in Eisessig–Salzsäure Absorptionsmaxima schon im Orange und Gelb auf, bei ersterem etwa

[1]) S.Z. = Schwingungszahl. Als Lage der Maxima wurden diejenigen Wellenlängen bzw. Schwingungszahlen angesehen, bei denen wir tatsächlich die größte Molarextinktion der betreffenden Lösung gemessen haben. Sie sind also nicht aus den Kurven entnommen.

bei $\lambda = 620$, S.Z. = 1613, im letzteren etwa bei $\lambda = 577$, S.Z. = 1733 (A, 3 und 5).

Sowohl die Methoxy- als auch die Methylmercaptogruppe erhöhen die Molarextinktion der halochromen Azosalzlösungen in o-Stellung weniger als in p-Stellung, während sie die Farbe in o-Stellung mehr vertiefen als in p-Stellung. Daß die maximale Molarextinktion des salzsauren o,o'-Azo-phenylmethylsulfids geringer ist als die des salzsauren o,o'-Azo-anisols, liegt möglicherweise nur daran, daß unter den benutzten Versuchsbedingungen ersteres stärker in seine Komponenten gespalten war als das letztere.[1]) Weitere Untersuchungen bringen hoffentlich eine endgültige Klärung dieser Angelegenheit.

D. Triaryl-carboniumsalze.

a) o-Methoxy- und o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze (mit Stallmann).

o-Dimethylamino-triphenyl-carbinole kamen für die Messungen nicht in Frage, da deren Salze, soweit sie überhaupt farbig sind, nicht beständig sind.[2]) Die Methoxy-triphenyl-carbinole wurden nach den in der Literatur angegebenen Verfahren dargestellt.[3]) Nach verschiedenen Vorversuchen benutzten wir für die Messungen 0,0001 und 0,00005 molare Lösungen der Carbinole in einer Mischung von gleichen Raumteilen Eisessig und konzentrierter Salzsäure.

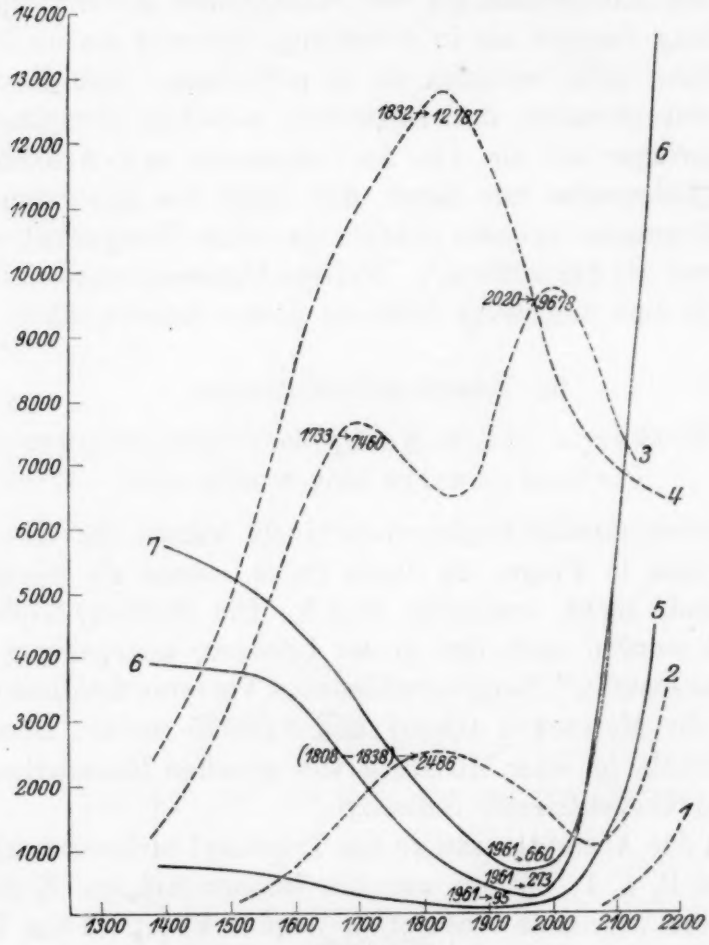
Von der Absorptionskurve des Triphenyl-carboniumchlorids (vgl. Tafel B, a, 1) springt nur ein kleiner Ast ins Sichtbare hinein, die maximale Absorption liegt bekanntlich im Ultraviolett. Aber schon eine einzige Methoxygruppe in o-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom genügt, um auch im Sichtbaren ein Absorptionsmaximum hervorzubringen, die Lösung von o-Methoxy-triphenyl-carboniumchlorid zeigt ein solches in Grün

[1]) Auch die Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze sind gegen Hydrolyse weniger beständig als die entsprechenden Methoxyverbindungen.

[2]) A. von Baeyer, Ann. Chem. **354**, 152 (1907).

[3]) A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. **35**, 1198, 3025, 3027 (1902); **36**, 2787 (1903); Bistrzycki u. Herbst, Ber. **35**, 3137 (1902); **36**, 2334 (1903); A. v. Baeyer, Ann. Chem. **354**, 168 (1907); Hugo Kauffmann u. Pannwitz, Ber. **45**, 769 (1912).

bei $\lambda = 550$, S.Z. = 1818 (vgl. Tafel B, a, 2). Tritt nun eine Methoxygruppe in o-Stellung auch des zweiten Phenylrestes des o-Methoxy-triphenyl-carboniumchlorids ein, so folgt eine er-



Tafel B a.

1. Triphenylcarboniumchlorid.
2. o-Methoxy-,
3. o,o′-Dimethoxy-,
4. o,o′,o″-Trimethoxy-,
5. o-Methylmercapto-,
6. o,o′-Dimethyldimercapto-,
7. o,o′,o″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorid.

hebliche Steigerung der Molarextinktion, begleitet von einer weiteren Farbvertiefung. Die Absorptionskurve des o,o′-Dimethoxy-triphenyl-carboniumchlorids (vgl. Tafel B, a, 3) zeigt denn auch ein Maximum im Gelb bei etwa $\lambda = 577$, S.Z. = 1733,

dem ein zweites bei $\lambda = 495$, S.Z. = 2020, also in kurzwelligem Grün, folgt.

Wird schließlich auch noch eine o-Stellung des dritten Phenylrestes mit einer Methoxygruppe besetzt, so findet eine weitere Steigerung der Molarextinktion nicht mehr statt, wohl aber verschiebt sich unter dem Einfluß dieser dritten Methoxygruppe das zweite, bei $\lambda = 495$ liegende Maximum des o,o′-Dimethoxy-triphenyl-carboniumchlorids nach dem Platze des ersten, bei $\lambda = 577$ liegenden ersten Maximums hin. Dieses erste Maximum scheint nun entweder unter Überlassung seines Platzes an das ihm folgende zweite Maximum in das Ultrarot abgewandert zu sein, oder aber sich mit dem zweiten Maximum zu einem einzigen vereinigt zu haben. Die von dem Absorptionsbande des o, o′, o″-Trimethoxy-triphenyl-carboniumchlorids bedeckte Fläche (vgl. Tafel B, a, 4) ist größer als diejenige, die das erste Maximum des o,o′-Dimethoxy-triphenyl-carboniumchlorids (vgl. Tafel B, a, 3) einnimmt, sie schließt auch das Minimum und einen Teil des zweiten Bandes von letzterem ein.

Erheblich stärker bathochrom als die Methoxy- wirkt die Methylmercaptogruppe auf Triphenyl-carboniumchlorid ein. Schon eine einzige Methylmercaptogruppe in o-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom hat eine weit größere Farbvertiefung zur Folge als drei o-ständige Methoxygruppen zusammen. So läßt denn die Absorptionskurve der o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchloridlösung (vgl. Tafel B, a, 5) zunächst einen, wohl von einem Maximum im Ultraviolett abfallenden Ast erkennen, der ins sichtbare Violett und Blau hineinragt. Ihm dürfte ein Gelb 2. Ordnung im Sinne von Jean Piccard[1]) entsprechen, dem die o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchloridlösungen ihren gelbstichigen Farbton verdanken. Von dem bei etwa $\lambda = 510$, S.Z. = 1961 liegenden Minimum steigt die Kurve allmählich wieder an, ohne daß sie aber im Sichtbaren ein Maximum erreicht. Dieses dürfte, nach dem Gange der Kurve zu urteilen, im Ultrarot zu suchen sein. Da die Molarextinktion (= Farbsättigung oder -intensität) der o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchloridlösung im langwelligen Strahlengebiete verhältnismäßig gering ist, so kommt in dem Farbton dieser

[1]) Ber. 46, 1845 (1913).

Lösung das Gelb 2. Ordnung mehr zur Geltung als in den Lösungen von o,o′-Dimethyldimercapto- und o,o′,o″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorid, die beide über ein etwas satteres Grün verfügen.

Ersatz eines o-ständigen Wasserstoffatoms im zweiten, und weiterhin auch im dritten Phenylreste des o-Methylmercaptotriphenyl-carboniumchlorids durch die Methylmercaptogruppe vermag das Bild von dessen Absorptionskurve im Sichtbaren nicht wesentlich zu verändern. Wohl sind die aus dem Ultraviolett kommenden Äste in den Kurven des o,o′-Dimethyldimercapto- (vgl. Tafel B, a, 6) und des o, o′, o″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorids (vgl. Tafel B, a, 7) etwas nach dem langwelligen Spektralgebiete zu verschoben, aber sonst macht sich der Einfluß der zweiten und dritten Methylmercaptogruppe lediglich in einer wesentlichen Erhöhung der Molarextinktion bemerkbar, die in einer satteren Farbe der zuletzt genannten Carboniumsalzlösungen ihren sichtbaren Ausdruck findet. Untersuchung der Gesamtabsorption wird hier nähere Aufklärung bringen.

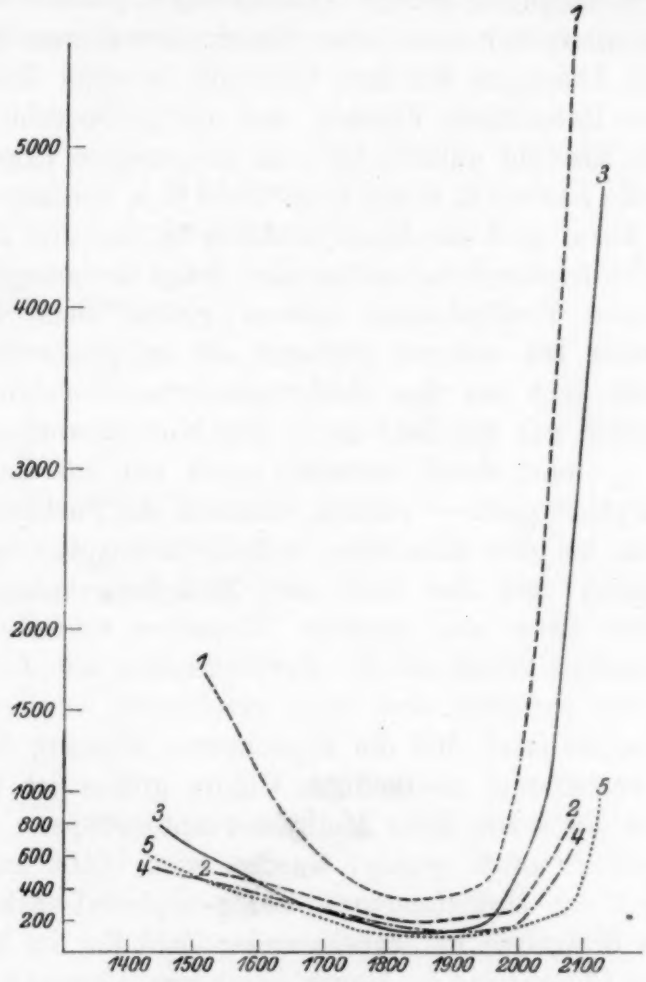
b) 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenyl-carboniumsalze (mit Groebe).

Die Bestimmung der Molarextinktion der halochromen Lösungen der drei von Brand und Groebe[1]) beschriebenen Methylmercapto-chlor-triphenyl-carbinole stieß auf Schwierigkeiten, da nur die Lösung von 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenyl-carbinol in Eisessig auf Zusatz von Salzsäure klar blieb. Die Lösungen der beiden anderen Carbinole trübten sich auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure unter Abscheidung von Niederschlägen, welche die optische Untersuchung verhinderten. Ersatz von Salzsäure durch konzentrierte Schwefelsäure vermochte diese Schwierigkeiten nicht restlos zu beheben, denn die auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zunächst bewirkte grüne Farbe der Lösungen von 2,2′-Dimethyldimercapto-5,5′-dichlor-triphenyl-carbinol in Eisessig schlug bald in Rot um.[2]) Die Lösungen der Carbinole in einer Mischung aus gleichen Teilen

[1]) Dies. Journ. [2] **108**, 1 (1924).

[2]) Genau so verhalten sich die Lösungen von o,o′-Dimethyldimercapto-triphenyl-carbinol in Eisessig–Schwefelsäure.

Eisessig und 40% konzentrierte Schwefelsäure enthaltendem Eisessig gestattete nur beim 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenylcarbinol eine störungsfreie Messung; die grüne Farbe der



Tafel B b.

1. 2-Methylmercapto-5-chlor-,
2. 2,2′,2″-Trimethyltrimercapto-5,5′,5″-trichlor-triphenyl-carboniumsulfat.
3. 2-Methylmercapto-5-chlor-,
4. 2,2′-Dimethyldimercapto-5,5′-dichlor-,
5. 2,2′,2″-Trimethyltrimercapto-5,5′,5″-trichlortriphenyl-carboniumperchlorat.

Lösung von 2,2′-Dimethyldimercapto-5,5′-dichlor-triphenylcarbinol verlor schon nach wenigen Sekunden deutlich an Intensität und verblaßte bald ganz. Auch die Farbstärke der

Lösung von 2,2′,2″-Trimethyltrimercapto-5,5′,5″-trichlor-triphenyl-carbinol nahm innerhalb von 5 Minuten deutlich ab. An die Genauigkeit der Absorptionskurven auf Tafel B, b, 1 und 2 dürfen daher nur geringe Anforderungen gestellt werden, ihre Bedeutung ist nur qualitativer Natur. Aus diesem Grunde wurden auch Lösungen der drei Carbinole in einer Mischung von gleichen Raumteilen Eisessig und 35% Überchlorsäure enthaltendem Eisessig untersucht[1]), die gewonnenen Ergebnisse sind durch die Kurven 3, 4 und 5 auf Tafel B, b wiedergegeben.

In der Form sind die Absorptionskurven der drei Methylmercapto-chlor-triphenyl-carboniumsalze denen der entsprechenden chlorfreien Verbindungen nahezu gleich, doch ist die Molarextinktion bei ersteren geringer als bei letzteren. Die Farbintensität geht bei den Methylmercapto-chlor-triphenyl-carboniumsalzen mit der Zahl der in dem Molekül vorhandenen Chloratome — und damit natürlich auch mit der Zahl der Methylmercaptogruppen — zurück, während die Farbintensität der Lösungen bei den chlorfreien o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalzen mit der Zahl der Methylmercaptogruppen steigt. Doch kann aus unseren Versuchen absolute Parallelität zwischen Abnahme der Farbintensität mit der Zahl der Chloratome zunächst noch nicht geschlossen worden. Fest steht aber schon jetzt, daß die hypochrome Wirkung des zum Zentralkohlenstoffatom m-ständigen Chlors größer ist als die hyperchrome der o-ständigen Methylmercaptogruppe.

Wie weiter unten gezeigt werden wird, fällt auch die Beständigkeit der Methylmercapto-chlor-triphenyl-carboniumsalze gegen Hydrolyse mit zunehmender Zahl der im Molekül vorhandenen Chloratome.[2]) Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die Lösungen der Methylmercapto-chlor-triphenyl-carboniumsalze dem Beerschen Gesetze gehorchen.

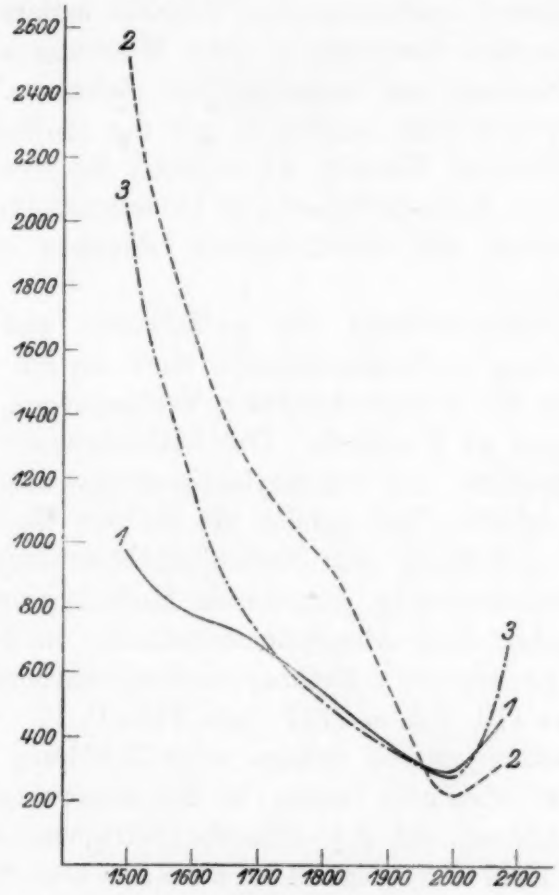
c) o-Äthylmercapto-triphenyl-carboniumsalze (mit Stein).

Die Herstellung von Lösungen der o-Äthylmercapto-triphenyl-carboniumsalze bot ähnliche Schwierigkeiten wie die

[1]) Erhalten durch Mischen gleicher Raumteile Eisessig und 75 prozentiger Überchlorsäure.

[2]) Vgl. S. 36.

von Lösungen der Methylmercapto-chlor-triphenyl-carboniumsalze. Die erhaltenen Absorptionskurven der Lösungen in Eisessig–Schwefelsäure zeigen daher, daß auch hier durch noch nicht erkannte Faktoren die optische Wirkung der Äthylmercaptogruppe verschleiert wird. Deutlich wahrzunehmen ist



Tafel B c.

1. o-Äthylmercapto-,
2. o,o′-Diäthyldimercapto-,
3. o,o′,o″-Triäthyltrimercapto-triphenyl-carbonium-sulfat.

aber, daß die Farbintensität der Lösungen von den o-Äthylmercapto-triphenyl-carboniumsalzen ganz bedeutend geringer ist als die Farbintensität der Lösungen von den entsprechenden o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalzen (vgl. Tafel B, c, 1—3).

d) p-Methoxy-, p-Methylmercapto- und p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumsalze (mit Stallmann).

Mit Rücksicht auf die große Farbintensität der halochromen Lösungen der p-substituierten Triphenylcarbinole benutzten wir zur optischen Untersuchung der p-Methoxy- und p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze 0,00005 molare Lösungen der entsprechenden Carbinole in einer Mischung aus gleichen Raumteilen Eisessig und konzentrierter Salzsäure. Malachitgrün und Krystallviolett wurden in mit der fünffachen Menge Wasser verdünntem Eisessig zu 0,00002 molaren Lösungen gelöst, von dem farbschwächeren p-Dimethylamino-triphenylcarbinol[1]) stellten wir 0,0002 molare Lösungen in Eisessig–Salzsäure her.

Die Molarextinktionen der p-Methoxy- und p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchloride sind um ein Mehrfaches größer als die der entsprechenden o-Verbindungen, aber diese übertreffen jene an Farbtiefe. Die bathochromen Wirkungen der Methylmercapto- und Dimethylaminogruppe sind in p-Stellung nahezu gleich[2]) und größer als die der Methoxygruppe.

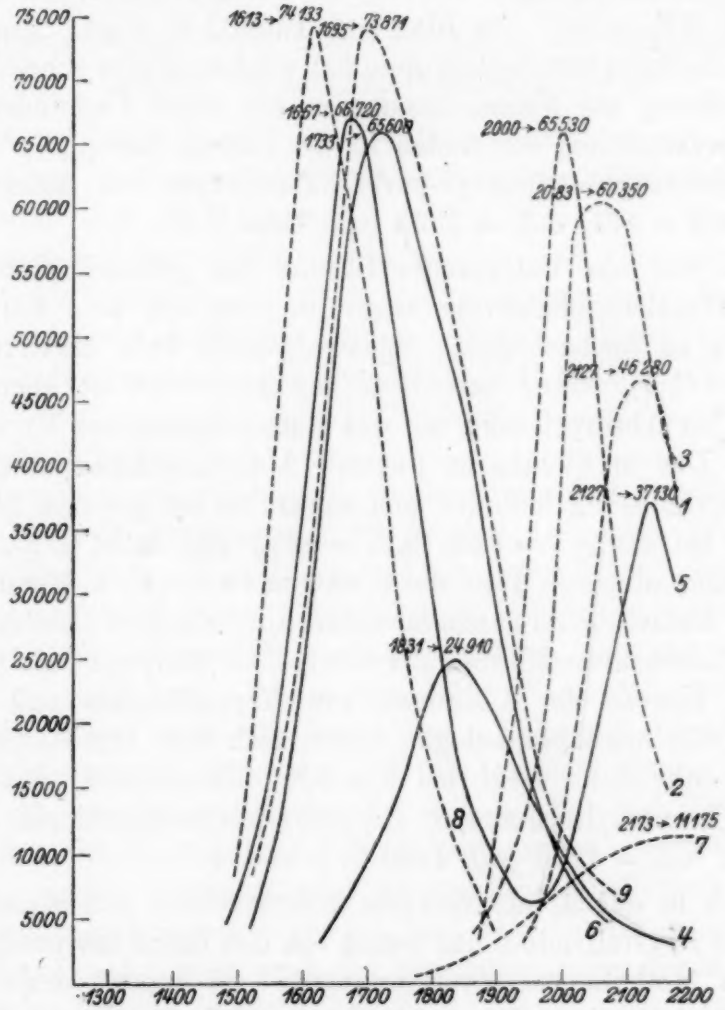
Eine in p-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom des Triphenyl-carboniumchlorids eintretende Methoxygruppe bedingt bereits Auftreten eines Absorptionsmaximums im Blaugrün, es liegt für die Lösung des p-Methoxy-triphenyl-carboniumchlorids bei etwa $\lambda = 470$, S.Z. = 2127 (vgl. Tafel C, 1). Die zweite p-ständige Methoxygruppe drängt unter Erhöhung der Molarextinktion das Maximum weiter in das langwellige Spektralgebiet, die Lösung des p,p′-Dimethoxy-triphenyl-carboniumchlorids (vgl. Tafel C, 2) zeigt es bei etwa $\lambda = 500$, S.Z. = 2000. Das Maximum der p,p′,p″-Trimethoxy-triphenyl-carboniumchloridlösung ist dagegen um rund 10 Wellenlängen ins kurzwellige Spektralgebiet zurückgeglitten, wir finden es bei etwa $\lambda = 480$, S.Z. = 2083 (vgl. Tafel C, 3), und die Molarextinktion ist etwas geringer als bei dem p,p′-Dimethoxy-triphenyl-carboniumchlorid. Eine Erklärung dieser (scheinbaren) hypsochromen Wirkung soll weiter unten versucht werden.

---

[1]) Hergestellt nach A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. 37, 2857 (1904).

[2]) Die bathochrome Wirkung der Methylmercaptogruppe ist sogar etwas größer als die der Dimethylaminogruppe, vgl. S. 18.

Die Lösung des p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchlorids weist bereits im kurzwelligen Grün bei etwa $\lambda = 546$, S.Z. = 1831 (vgl. Tafel C, 4) ein Absorptionsmaximum auf. Unter dem Einfluß der zweiten Methylmercaptogruppe rückt



Tafel C.

1. p-Methoxy-,
2. p, p′-Dimethoxy-,
3. p, p′, p″-Trimethoxy-triphenyl-,
4. p-Methylmercapto-,
5. p, p′-Dimethyldimercapto-,
6. p, p′, p″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorid.
7. p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorid.
8. Malachitgrün.
9. Krystallviolett.

das Maximum unter gleichzeitiger Erhöhung der Molarextinktion noch weiter nach dem roten Ende des Spektrums hin, es liegt für die Lösung des p,p'-Dimethyldimercapto-triphenylcarboniumchlorids bei etwa $\lambda = 600$, S.Z. = 1667, dem noch ein zweites Maximum, und zwar ein weniger hohes, bei etwa $\lambda = 470$, S.Z. = 2127 im Blau (vgl. Tafel C, 5) folgt. Eintritt der dritten Methylmercaptogruppe hat wiederum eine scheinbare Farberhöhung zur Folge, zusammen mit einer Verminderung der Molarextinktion, wir finden in der Lösung des p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorids ein Maximum bei etwa $\lambda = 577$, S.Z. = 1733 (vgl. Tafel C, 6).

Die von uns untersuchte Lösung des p-Dimethylaminotriphenyl-carboniumchlorids zeigte in dem mit dem König-Martens zu beobachtenden Spektralgebiete kein Maximum[1]) (vgl. Tafel C, 7). Ganz besonders bemerkenswert ist aber der Verlauf der Absorptionskurven des Malachitgrüns und Krystallvioletts. Das im Sichtbaren liegende Absorptionsmaximum der Malachitgrünlösung befindet sich nahezu an der gleichen Stelle, nämlich bei etwa $\lambda = 620$, S.Z. = 1613 (vgl. Tafel C, 8), wie das im langwelligeren Teile des Spektrums liegende 1. Maximum des dem Malachitgrün entsprechenden p,p'-Dimethyldimercaptotriphenyl-carboniumchlorids ($\lambda = 600$, S.Z. = 1667, vgl. Tafel C, 5). Ja, die Kurven der Lösungen von Krystallviolett und von dessen Methylmercaptoanalogon decken sich fast. Das Maximum des Krystallvioletts liegt bei $\lambda = 590$, S.Z. = 1695, das des p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorids bei $\lambda = 577$, S.Z. = 1733 (vgl. Tafel C, 9 und 6).

Auch in der Molarextinktion unterscheiden sich Malachitgrün und Krystallviolett nur wenig von den ihnen entsprechend gebauten Methylmercaptoverbindungen. So nimmt denn die schon früher[2]) mitgeteilte Beobachtung nicht wunder, daß die

---

[1]) Das von uns erhaltene Absorptionskurvenstück des p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorids zeigt einen etwas flacheren Verlauf, als man nach den Messungen von Hantzsch [Ber. 52, 512 (1919), Tafel IVa, Kurve 1] erwarten sollte. Der Grund hierfür ist in dem höheren Säuregehalt der von uns benutzten Lösungen zu suchen. Infolge „Eigensalzbildung" der Dimethylaminogruppe kommt deren optische Wirkung wahrscheinlich in unseren Lösungen nicht zur vollen Entfaltung.

[2]) Vgl. Brand u. Stallmann, Ber. 54, 1580 (1921).

Lösungen von p,p'-Dimethyldimercapto- und p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorid in Eisessig von wäßrigen Malachitgrün- bzw. Krystallviolettlösungen fast nicht zu unterscheiden sind.

Absorptionsspektrum und Konstitution der salzartigen, farbigen Triphenylmethanabkömmlinge.

Unter Hinweis auf die Untersuchungen von H. Kauffmann und F. Kieser[1]) über die hochmethoxylierten Triphenylcarbinole sagt P. Pfeiffer[2]): „Sollte sich bei eingehender spektrochemischer Untersuchung in der Tat eine enge Verwandtschaft zwischen den Triarylmethylsalzen und den basischen Triphenylmethanfarbstoffen herausstellen, so würde von neuem die alte Rosenstiehlsche Formel $(H_2N.C_6H_4)_3C.X$, die schon längst als überwunden galt, in Konkurrenz mit der chinoiden Auffassung treten."

Die von uns gemessenen Absorptionskurven des Malachitgrüns und Krystallvioletts, der beiden typischen Triphenylmethanfarbstoffe, decken sich fast mit denen des p,p'-Dimethyldimercapto- und p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorids: ihre im Sichtbaren auftretenden Absorptionsbänder stimmen nach Lage, Breite und Höhe (Molarextinktion!) fast überein. Zwar weist die Kurve des p,p'-Dimethyldimercaptotriphenyl-carboniumchlorids noch ein zweites, weniger hohes Band im sichtbaren Gebiete bei S.Z. = 2127 (vgl. Tafel C, 5) auf, das wir in der Malachitgrünkurve an dieser Stelle vermissen. Aber hierdurch wird die optische Ähnlichkeit beider Verbindungen keineswegs gestört, denn nach den Untersuchungen von Hantzsch[3]) zeigt auch die Absorptionskurve des Malachitgrüns ein zweites, wenig hohes Band, das allerdings im Ultraviolett, hart an der Grenze des Sichtbaren, etwa bei S.Z. = 2400, liegt und sich daher unserer Beobachtung mit dem „König-Martens" entzogen hat. In der Absorptionskurve des dem Malachitgrün entsprechenden p,p'-Dimethyldimercapto-triphenylcarboniumchlorids ist dieses Band also lediglich um rund

[1]) Ber. **45**, 2333 (1912).
[2]) Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1922, S. 147.
[3]) Ber. **52**, 513 (1919), Tafel IVb, Kurve 1.

300 S.Z. nach dem roten Ende des Spektrums zu gerückt, da die bathochrome Wirkung der Methylmercaptogruppe wohl etwas größer ist als die der Dimethylaminogruppe.[1])

Weitgehende Übereinstimmung mit dem Malachitgrün und Krystallviolett in der Form der Absorptionskurven zeigen auch die entsprechenden p-Methoxy-triphenyl-carboniumsalze. Auch in ihnen tritt uns ein hohes, schmales Band, das Merkmal selektiver Absorption, im Sichtbaren entgegen, wenn dieses Band auch gemäß der geringeren bathochromen Wirkung der Methoxygruppe im kurzwelligeren Teile des Sichtbaren liegt.

Diese schmalen und hohen — bei photographischer Aufnahme tiefen — weit ins Sichtbare hineinragenden Absorptionsbänder gelten als besonderes Charakteristikum der echten Farbstoffe, z. B. der basischen Triphenylmethan- und Azofarbstoffe. Aber weder die p-Methylmercapto-, noch die p-Methoxy-triphenyl-carboniumsalze können als echte Farbstoffe angesprochen werden, dies schon deshalb nicht, weil sie von Wasser und sogar von Alkohol sehr leicht in ihre Komponenten gespalten werden.[2]) Die hohen, schmalen Absorptionsbänder im Sichtbaren sind also keineswegs auf die Absorptionsspektren

---

[1]) Für die Annahme, daß die farbvertiefende Wirkung der Methylmercaptogruppe auf die Triphenyl-carboniumsalze etwas größer ist als die der Dimethylaminogruppe, sprechen noch andere Beobachtungen: Die Farbe der allerdings sehr unbeständigen o-Dimethylamino-triphenyl-carboniumsalze ist blau, die der o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze dagegen gelbstichig grün. Im Gegensatz zu dem p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorid, das erst im Ultraviolett maximale Absorption zeigt, weist das p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchlorid schon im Sichtbaren ein Maximum auf. Vgl. S. 2 u. 15.

[2]) Wenn in den zitierten Arbeiten von „echten Farbstoffen" die Rede ist, so soll damit wohl weniger die Qualität der Färbung in bezug auf ihre Haltbarkeit (Echtheitseigenschaften der Färbung) bezeichnet werden, welche diese Farbstoffe hervorzubringen vermögen, als vielmehr die praktische Brauchbarkeit dieser Farbstoffe überhaupt (vgl. Hantzsch, Ber. **52**, 513 (1919); A. v. Baeyer, Ann. Chem. **354**, 152 u. ff. (1907). Nach einer Angabe von E. Noelting u. A. Kempf (Chem. Zentralbl. **1916**, I, 370) färbt p,p'-Dianisylphenylcarbinol tannierte Baumwolle ähnlich an wie Trianisylcarbinol. Trotzdem können die p-Methoxy-triphenyl-carboniumsalze wohl nicht zu den „echten Farbstoffen" im Sinne von Baeyer und von Hantzsch gerechnet werden, ebensowenig wie die beiden Forscher das p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorid, das ebenfalls Verwandtschaft zur Faser besitzt, dazu zählen.

der echten Farbstoffe beschränkt, man findet sie vielmehr auch bei farbigen Verbindungen ohne wirkliche Farbstoffeigenschaften.

Die optische Übereinstimmung der von uns untersuchten p-substituierten Triphenylcarboniumsalze kommt aber nicht nur in der Form ihrer Absorptionskurven selbst zum Ausdruck, sondern auch darin, daß beim stufenweisen Ersatz der p-ständigen Wasserstoffatome im Triphenylcarboniumchlorid durch Methylmercapto- oder Methoxygruppen die Absorption dieselbe Veränderung erleidet, wie beim stufenweisen Ersatz dieser Wasserstoffatome durch Dimethylaminogruppen.

Damit ist die enge optische Verwandtschaft von Vertretern der echten basischen Triphenylmethanfarbstoffe mit Vertretern von Triphenylcarboniumsalzen ohne eigentliche Farbstoffeigenschaften, und zwar von solchen, die hinsichtlich ihrer geringen Beständigkeit den nicht substituierten Triphenylcarboniumsalzen viel näher stehen als den basischen Triphenylmethanfarbstoffen, festgestellt.

Zum Vergleich sei mitgeteilt, daß die „Beständigkeit" von p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carboniumchlorid gegen Hydrolyse 9,6, die des α-Naphtyldiphenylcarboniumchlorids 8,83[1]) und die des p,p',p''-Tritolylcarboniumchlorids 4,3—5[2]) — Triphenylcarboniumchlorid gleich 1 gesetzt — beträgt.

Wahrscheinlich erstreckt sich aber die Übereinstimmung der von uns studierten p-substituierten Triphenylcarboniumsalze nicht allein auf die optischen Eigenschaften ihrer Lösungen, sondern auch auf die Krystallform der festen Salze selbst. Eine genaue Bestimmung derselben ist daher erwünscht und von uns in Aussicht genommen.

Trotz der von uns gefundenen nahen optischen Verwandtschaft der Triphenylcarboniumsalze ohne Farbstoffeigenschaften mit den basischen Triphenylmethanfarbstoffen soll aber keineswegs die Rückkehr zur alten Rosenstiehlschen Formel — und zwar weder für die ersteren, noch für die letzteren — empfohlen werden, da sie den optischen und chemischen Eigen-

---

[1]) Skraup u. Freundlich, Ber. 55, 1075 (1922).
[2]) Mothwurf, Ber. 37, 3153 (1904).

schaften dieser Verbindungen nicht Rechnung trägt. Wohl aber halten wir uns auf Grund unserer Versuchsergebnisse zur erneuten Prüfung der Frage berechtigt, ob alle salzartigen, farbigen Triphenylmethanabkömmlinge ein und dieselbe Konstitution besitzen, und welche Formel diese Konstitution am besten zum Ausdruck bringen würde.

Die Konstitution der salzartigen, farbigen Triphenylmethanabkömmlinge ist von den Chemikern auf das Lebhafteste erörtert worden. Da diese Betrachtungen heute zu dem festen Bestande unserer Lehrbücher und Monographien[1]) gehören, so kann auf ihre Wiedergabe hier verzichtet werden. Als extremste Auffassungen stehen sich gegenüber: auf der einen Seite die, welche durch die chinoide Formel von E. und O. Fischer wiedergegeben wird, auf der anderen Seite die, welche in der Formel von Rosenstiehl zum Ausdruck kommt. Zwischen diesen beiden Extremen nehmen die von A. von Baeyer und die von A. Hantzsch vertretenen Konstitutionen und Formeln eine mittlere Stelle ein. Nur mit ihnen wollen wir uns deshalb hier beschäftigen.

Auf Grund eingehender, zum Teil gemeinsam mit V. Villiger ausgeführter Untersuchungen stellte Baeyer[2]) für die einfachen Triphenylmethylsalze und für die basischen Triphenylmethanfarbstoffe zunächst die sogenannte Carboniumformel auf: $Ar_3C{\sim\sim}X$. Für die farbigen Salze aus den p-Amino-triphenyl-carbinolen wählte er aber später[3]) besondere Formeln. Hierzu bestimmten ihn nicht allein chemische Eigenschaften dieser Salze, sondern vorwiegend auch die folgenden optischen Beobachtungen.

---

[1]) Vgl. z. B. F. Henrich, Theorien der organischen Chemie, 5. Aufl., Braunschweig 1924; P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1922. Außer auf die unten angeführten Arbeiten sei noch auf folgende hingewiesen: A. Hantzsch, Ber. **52**, 1544 (1919); **54**, 2569, 2627 (1921); **55**, 953, 2043 (1922); K. Hess u. W. Weltzien, Ber. **54**, 2511 (1921); F. Kehrmann, Ber. **51**, 468 (1918); **54**, 657 (1921); **55**, 507 (1922); K. H. Meyer u. K. Schuster, Ber. **55**, 815, 819 (1922); F. Straus u. A. Dützmann, dies. Journ. [2] **103**, 1 (1921). Hier auch Hinweise auf die früheren Arbeiten von Straus; K. Ziegler, Ber. **54**, 3003 (1921); K. Ziegler u. C. Ochs, Ber. **55**, 2257 (1922).

[2]) Ber. **38**, 569 (1905).

[3]) Ann. Chem. **354**, 152—204 (1907).

Besetzen nacheinander drei Amino- oder Hydroxylgruppen die p-Stellungen der drei Phenylreste eines Triphenylcarboniumsalzes, so löst die erste nur einen mäßigen, die zweite dagegen einen ganz besonders starken optischen Effekt aus, der sich in einem weit ins Sichtbare ragenden schmalen und hohen (tiefen s. o.) Absorptionsbande bemerkbar macht, während die dritte Amino- oder Hydroxylgruppe ohne nennenswerte optische Wirkung bleibt. Deshalb sind nach Baeyer nur p,p'-Diamino- und p,p',p''-Triamino-triphenyl-, nicht aber Monoamino-triphenylcarboniumsalze als Farbstoffe von praktischer Bedeutung. Den chemischen und optischen Unterschieden trug Baeyer in der chinoiden Formel für die Monoamino- und der „chinoiden Oszillationsformel" für die Di- und Triamino-triphenyl-carboniumsalze Rechnung (s. u.).

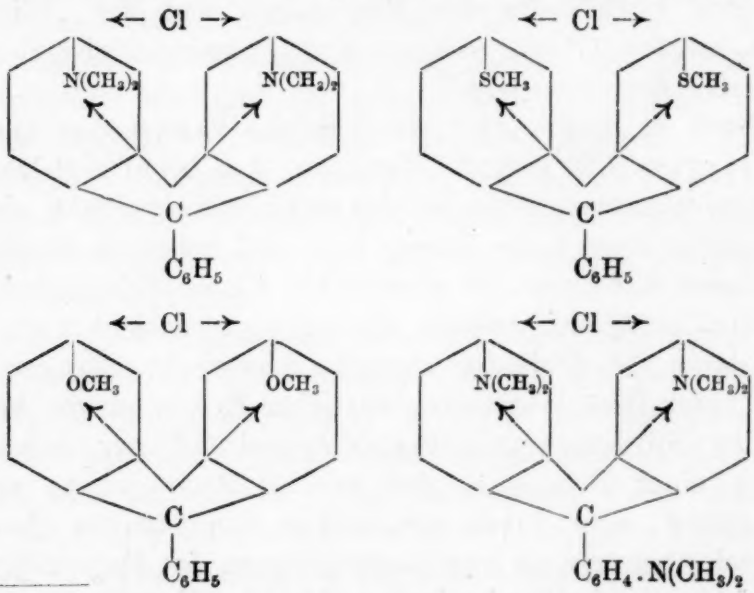
Nach A. Hantzsch[1]), der ähnliche Erwägungen anstellte wie Baeyer, läßt sich die Tatsache, daß bei den Salzen aus p-Amino-triphenyl-carbinolen der optische Haupteffekt, also die Ausbildung eines tiefen (hohen, s. o.) und schmalen Bandes im Sichtbaren und damit des eigentlichen Farbstoffcharakters, erst mit Einführung der zweiten Aminogruppe erreicht wird, dann aber durch die dritte Aminogruppe auch nicht mehr gesteigert wird, unter Berücksichtigung ähnlicher Erscheinungen bei den farbigen Nitro-triphenylmethan-Metallsalzen[2]) nur durch Annahme einer Beteiligung der zweiten Aminogruppe an der Salzbildung, also durch gleichzeitige Bindung des Säureions an zwei, aber nur an zwei Aminogruppen des Farbstoffkations erklären und in einer konjugiert chinoiden Komplexformel, der „Konjunktionsformel", zum Ausdruck bringen. Den Salzen aus p-Monoamino-triphenyl-carbinolen gibt Hantzsch die „Chinonformel", den einfachen Triarylcarboniumsalzen die einfache „Komplexformel".

Nach unseren Untersuchungen sind nun die p-Methoxy-, und noch näher die p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze den entsprechenden p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumsalzen optisch verwandt. Erkennt man das Bestehen fester Beziehungen zwischen Absorptionsspektrum und Konstitution chemischer

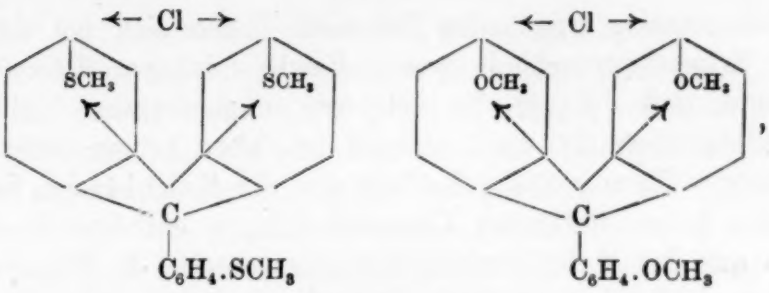
---

[1]) Ber. 52, 514 u. ff. (1919).
[2]) A. Hantzsch u. F. Hein, Ber. 52, 493 (1919).

Verbindungen an[1]), und mißt man bei Aufstellung von Konstitution und Formel einer chemischen Verbindung deren optischen Eigenschaften die gleiche Bedeutung bei, wie dies Baeyer und Hantzsch tun, so darf man wohl bei der weitgehenden optischen Übereinstimmung von Malachitgrün und Krystallviolett, den beiden typischen basischen Triphenylmethanfarbstoffen, mit den entsprechenden Methylmercapto- und Methoxy-triphenyl-carboniumsalzen auch für die letzteren die gleiche chemische Konstitution annehmen wie für die ersteren und auch in den Formeln zum Ausdruck bringen. Also nach Baeyer in den „chinoiden Oszillationsformeln“:



[1]) A. von Weinberg hat in seinen „Betrachtungen über den Benzolring in Substitutionsprodukten“ [Ber. 54, 2174 (1921)] unter Bezugnahme auf die Schlüsse, welche Hantzsch aus der optischen Ähnlichkeit von salzsaurem Dimethylamino-azobenzol und Fuchsin auf die Konstitution dieser beiden Verbindungen gezogen hatte, Bedenken gegen die Bedeutung der Absorptionsmessungen für die Aufklärung der Struktur farbiger Verbindungen geäußert. Sicherlich verdient die Warnung A. v. Weinbergs vor zu weitgehenden Schlüssen aus den Absorptionskurven chemischer Verbindungen auf deren Konstitution Beachtung. Handelt es sich aber, wie in unserem Falle, um Verbindungen ein und derselben Körperklasse, so darf man wohl die Absorption zur Beantwortung konstitutioneller Fragen mit dem gleichen Rechte heranziehen wie die Refraktion. Trotz der Bedenken von A. v. Weinberg sind wir daher der Meinung, daß Gleichheit und Ähnlichkeit der Absorptionsspektren chemischer Verbindungen der gleichen Körperklasse den Schluß auf das Vorhandensein von Chromogenen der gleichen Konstitution in denselben zuläßt.



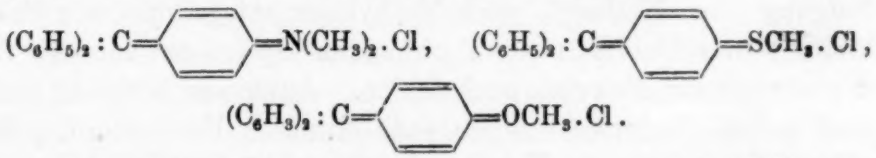
oder nach A. Hantzsch in den „Konjunktionsformeln“:

$$C_6H_5.C\begin{cases}C_6H_4{=}N(CH_3)_2\\C_6H_4{-}N(CH_3)_2\end{cases}\Big\}X, \quad C_6H_5.C\begin{cases}C_6H_4{=}SCH_3\\C_6H_4{-}SCH_3\end{cases}\Big\}X,$$

$$C_6H_5.C\begin{cases}C_6H_4{=}OCH_3\\C_6H_4{-}OCH_3\end{cases}\Big\}X, \quad (CH_3)_2NC_6H_4.C\begin{cases}C_6H_4{=}N(CH_3)_2\\C_6H_4{-}N(CH_3)_2\end{cases}\Big\}X,$$

$$CH_3SC_6H_4.C\begin{cases}C_6H_4{=}SCH_3\\C_6H_4{-}SCH_3\end{cases}\Big\}X, \quad CH_3OC_6H_4.C\begin{cases}C_6H_4{=}OCH_3\\C_6H_4{-}OCH_3\end{cases}\Big\}X.$$

Nun stimmen aber auch die Absorptionskurven von p-Methylmercapto- und p-Methoxy-triphenyl-carboniumchlorid mit der des p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorids in den wesentlichsten Punkten überein, somit darf man auch für die ersten beiden Salze dieselbe Konstitution und Formel wie für das letztere annehmen, sie also chinoid formulieren:



Nach den Feststellungen von Baeyer und Villiger[1]) zeigen aber die p-Methoxy-triphenyl-carboniumsalze keineswegs das von chinoiden Verbindungen zu erwartende Verhalten, beide Forscher haben deshalb auch für diese Salze die chinoide Struktur abgelehnt und sie als „Carboniumsalze“ angesehen. Damit verlieren aber die für sie soeben von uns auf Grund der optischen Befunde aufgestellten Formeln ihre reale chemische Grundlage.

Die sich aus den Untersuchungen von Baeyer und Villiger[1]) gegen die chinoide Formulierung der p-Methoxy-triphenyl-

[1]) Ber. 38, 569 (1905).

carboniumsalze ergebenden Bedenken ließen sich bei den Di- und Trimethoxyverbindungen vielleicht mit dem Hinweis zerstreuen, daß die für die letzteren angenommene „chinoide Oszillationsformel“ wohl chinoid ist, aber keinen stationären chinoiden Kern enthält, ähnlich wie die Kekulésche Benzolformel keine stationäre Doppelbindungen enthält. So wenig man aus der Kekuléschen Benzolformel alle die Folgerungen ziehen darf wie aus einer Formel mit festliegenden Doppelbindungen, so wenig ist man vielleicht berechtigt, aus der „chinoiden Oszillationsformel“ dieselben Reaktionen abzuleiten, wie aus einer Formel mit stationärem chinoiden Kern. Bei den „Konjunktionsformeln“ von Hantzsch, die Komplexformeln sind, könnten die wirklichen Eigenschaften des im Komplex liegenden chinoiden Ringes maskiert sein und nicht zur Geltung kommen. Bei dem p-Methoxy-triphenyl-carboniumchlorid selbst bleiben natürlich die von Baeyer und Villiger gegen die rein chinoide Formel erhobenen Einwände durch das eben Gesagte unberührt.

Wir vermögen uns zurzeit für eine vorbehaltlose Übertragung der „chinoiden Oszillationsformel“ oder der „Konjunktionsformel“ auf die sauerstoff- und auf die schwefelhaltigen Analogen des Malachitgrüns und Krystallvioletts nicht zu entschließen. Diese Formeln setzen doch eine ganz erhebliche Neigung der Methoxy- und Methylmercaptogruppe zur Salzbildung und Beteiligung an chinoiden Systemen voraus, für die zurzeit die Beweise noch fehlen. Auch von anderer Seite sind schon Bedenken gegen jede chinoide Formulierung der salzartigen, farbigen Triphenylmethanabkömmlinge laut geworden, so namentlich von Hugo Kauffmann[1]), der schon seit Jahren auf die Mängel der chinoiden Formeln für diese Verbindungen aufmerksam macht und die halochromen Erscheinungen vom Standpunkte seiner Theorie der Valenzzersplitterung einheitlich zu erklären sucht. Auch Walther Dilthey[2]) hat wiederholt auf die Nachteile der chinoiden Schreibweise von Farbsalzen hingewiesen.

---

[1]) Vgl. z. B. Ber. **45**, 781 (1912); **55**, 1967 (1922); Z. f. physik. Chem. **100**, 238—249 (1922); Chem. Zentralbl. **1924**, I, 316.

[2]) Ber. **53**, 261 (1920); **55**, 1275 (1922); Z. f. angew. Chem. **37**, 313 (1924).

Da die Aufstellung der Formeln von Baeyer und von Hantzsch wesentlich von optischen Befunden beeinflußt worden ist, so soll zunächst an der Hand der namentlich von Hantzsch durchgeführten und auf Grund unserer eigenen optischen Messungen untersucht werden, ob die Verschiedenheit der optischen Eigenschaften der p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumsalze — insonderheit der basischen Triphenylmethanfarbstoffe — von denen der übrigen Triphenyl-carboniumsalze die Annahme einer verschiedenen Konstitution und Formel für erstere und letztere zur zwingenden Notwendigkeit macht.

In der von Hantzsch gemessenen Absorptionskurve des Triphenyl-carboniumchlorids[1]) fällt unter den Absorptionsbändern das nur zum kleinsten Teile ins Sichtbare ragende schmale und tiefe Band bei S.Z. = 2400 auf; dieses Band finden wir nun auch bei den anderen Triphenyl-carboniumsalzen wieder, aber je nach Art der in ihnen vorhandenen Auxochrome mehr oder weniger weit ins Sichtbare hineinragend, oftmals auch tiefer oder weniger tief (höher oder weniger hoch, vgl. oben), schmaler oder breiter. Beim Ersatz des ersten p-Wasserstoffatoms im Triphenyl-carboniumchlorid durch die Dimethylaminogruppe rückt dieses Band — unter Verlust an Tiefe — weiter nach dem Sichtbaren zu vor, es liegt beim p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorid[2]) bei S.Z. = 2100, ihm folgen einige nur schwach ausgebildete Bänder im Ultraviolett.

Die zweite Dimethylaminogruppe treibt das bei 2100 liegende Band des p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorids, diesem gleichzeitig eine hohe (tiefe) und schmale Form gebend, weit ins Sichtbare hinein, wir finden es beim Malachitgrün bei S.Z. = 1613 (vgl. Tafel C, 8)[3]) wieder. Unter dem Einflusse der zweiten Dimethylaminogruppe bildet sich noch ein zweites, allerdings weniger tiefes Band im Ultraviolett aus, hart an der Grenze des Sichtbaren bei S.Z. = 2400[4]) liegend. So grundlegend oder sprunghaft ist unserer Ansicht nach die Änderung, welche die Absorptionskurve des p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorids durch den Eintritt der zweiten Dimethyl-

[1]) Ber. 54, 2582 (1921), Tafel I, 5.
[2]) Hantzsch, Ber. 52, 512 (1919), Tafel IVa.
[3]) Hantzsch, ebenda, Tafel IVa.
[4]) Hantzsch, ebenda, Tafel IVa.

aminogruppe erleidet, nicht, um zur Annahme einer anderen, von der des p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorids abweichenden, Konstitution für das Malachitgrün zu zwingen. Die Kurve des Malachitgrüns stellt unserer Meinung nach nur eine höhere Entwicklungsstufe der Kurve des p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorids dar, die in ihr hervortretenden charakteristischen Absorptionsbänder sind in letzterer — wenn auch nur „embryonenhaft" — bereits vorgebildet. Ganz stetig hat sich nach unserer Meinung der Übergang von der Kurve des Triphenyl-carboniumchlorids zu der des Malachitgrüns über die des p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorids vollzogen, und zwar der Auxochromregel entsprechend.

Aber auch die Folgen der Besetzung der dritten p-Stellung im Malachitgrün durch die Dimethylaminogruppe können ohne Zwang als der Auxochromregel entsprechend angesehen werden.[1] Unter dem Einflusse dieser dritten Dimethylaminogruppe rückt das zweite bei S.Z. = 2400 liegende Malachitgrünband ins Sichtbare ein, und zwar an die Stelle des ersten Bandes vor. Entweder geht nun dieses vorgerückte Band in dem ersten auf, oder aber es drängt das erste Band, dessen Platz einnehmend, ins Ultrarot ab. So erscheint die bathochrome Wirkung der dritten Dimethylaminogruppe gar nicht so unerheblich; der von ihr hervorgebrachte optische Effekt erscheint sogar größer als der durch die zweite Dimethylaminogruppe bewirkte, denn die dritte Dimethylaminogruppe schiebt das bei S.Z. = 2400 liegende Band des Malachitgrüns um rund 800 Schwingungszahlen weiter ins langwellige Spektralgebiet hinein, während die zweite Dimethylaminogruppe das bei S.Z. = 2100 liegende Band des p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumchlorids nur um

[1] Die Ergebnisse der von uns im folgenden entwickelten Anschauungen decken sich, soweit die auxochrome Wirkung der dritten Dimethylaminogruppe in Frage kommt, mit den Ansichten von Straus und Zeime, Ber. **46**, 2267 (1913). Die beiden Forscher haben auf Grund eigener Versuche den sogenannten hypsochromen Effekt der dritten Dimethylaminogruppe durch die Annahme zu erklären versucht, daß es sich hier um Farben zweiter Ordnung handele. Vgl. auch Jean Piccard, Ber. **46**, 1343 (1913). Hantzsch, Ber. **52**, 516 (1919), hält die von Straus und Zeime gegebene Erklärung für wenig wahrscheinlich. Trotzdem müssen wir an unserer im wesentlichen mit den Ausführungen von Straus und Zeime übereinstimmenden Auffassung festhalten.

rund 480 Schwingungszahlen dem roten Ende des Spektrums zu nähern vermag, allerdings gleichzeitig noch ein zweites Band im Ultraviolett vertiefend und an die Grenze des Sichtbaren drängend. Welches Schicksal das erste Malachitgrünband beim Eintritt der dritten Dimethylaminogruppe erleidet, steht nicht fest und ist auch zunächst nicht zu entscheiden. Es kann in der Kurve des Krystallvioletts (vgl. Tafel C, 9)[1]) im Ultrarot liegen, es kann aber auch mit dem nachdrängenden zweiten Malachitgrünbande zu einem verschmolzen sein. Die Frage ist auch zunächst von untergeordneter Bedeutung, wichtig ist zunächst nur, daß bei dieser Auffassung die zwischen Absorptionskurven und Auxochromregel bisher bestehenden Unstimmigkeiten verschwinden; auch die dritte Dimethylaminogruppe wirkt also nicht hypsochrom, sondern bathochrom, wenn auch der Augenschein zunächst dagegen spricht.

So teilen wir denn auch die Ansicht von Hantzsch[2]) nicht über die optische Wirkung der Methoxygruppe im Methoxy-Malachitgrün, ihr kommt nicht der „halbe hypsochrome", sondern der „halbe bathochrome" Effekt der dritten Dimethylaminogruppe zu. Als schwächeres Auxochrom vermag diese Methoxygruppe das zweite Malachitgrünband nicht so weit ins Gebiet längerer Wellen vorzutreiben wie die Dimethylaminogruppe, dieses Band erreicht daher unter dem Einfluß der Methoxygruppe nur einen Platz bei etwa S.Z. = 2200.[3])

Dieselbe stetige Entwicklung wie beim stufenweisen Ersatz der drei p-Wasserstoffatome des Triphenyl-carboniumchlorids durch Dimethylaminogruppen finden wir auch beim stufenweisen Ersatz durch Methylmercaptogruppen. p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchlorid zeigt ein mäßig hohes Band entsprechend der etwas größeren bathochromen Wirkung der Methylmercaptogruppe[4]) bereits im kurzwelligen Grün bei S.Z. = 1831 (vgl. Tafel C, 4). Beim p,p'-Dimethyldimercaptotriphenyl-carboniumchlorid sehen wir ein schmales, hohes Band bei etwa S.Z. = 1667, dem genau wie beim Malachitgrün ein zweites Band folgt; dieses liegt aber bereits im Sichtbaren[4]) bei etwa S.Z. = 2127 (vgl. Tafel C, 5). Die dritte Methylmer-

[1]) Vgl. auch Hantzsch, Ber. 52, 513 (1919), Tafel IVb.
[2]) Ber. 52, 517 (1919), Tafel IVa. [3]) ebenda.
[4]) Vgl. S. 18, Fußnote 1.

captogruppe treibt auch dieses zweite Band ins Gebiet längerer Wellen etwa an den Platz des ersten Bandes von p,p'-Dimethyldimercapto-triphenyl-carboniumchlorid vor, und so finden wir im p,p',p''-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorid auch nur noch ein schmales und hohes Band im Sichtbaren, bei S.Z. = 1733 (vgl. Tafel C, 6). Auch hier hat also die dritte Methylmercaptogruppe nicht hypso-, sondern bathochrom gewirkt.

Ein ähnliches Bild wie die Absorptionskurven der p-Dimethylamino- und p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze bieten uns auch die Kurven der p-Methoxy-triphenyl-carboniumsalze und noch deutlicher als letztere, die der o-Methoxy-triphenyl-carboniumsalze.

Die Änderungen, welche die optischen Eigenschaften des Triphenyl-carboniumchlorids bei der Einführung auxochromer Gruppen erleiden, sind mithin nicht sprunghafter, sondern stetiger Art. Es liegt somit auch kein optischer Grund vor, für einen Teil der Triphenylcarboniumsalze, z. B. für die basischen Triphenylmethanfarbstoffe Malachitgrün und Krystallviolett, besondere Formeln anzunehmen, die von denen der anderen Triphenyl-carboniumsalze grundverschieden sind. Wir sind vielmehr der Meinung, daß die optischen Eigenschaften der salzartigen, farbigen Triphenylmethanabkömmlinge, vom Triphenyl-carboniumchlorid bis zum Krystallviolett, die Annahme eines in den Grundzügen bei allen gleichen Chromogens, also einer grundsätzlich für alle gleichen Konstitution gestatten.

Auch Hugo Kauffmann[1]) ist schon zu dem Schlusse gekommen, daß zwischen der Farbe der Fuchsinfarbstoffe und der Halochromie der Triphenylcarbinole kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied besteht. Die Triphenylcarboniumsalze repräsentieren das eine Ende, die Fuchsinfarbstoffe das andere Ende einer Reihe halochromer Stoffe.

Es erhebt sich nun die Frage, welche Formel den Eigenschaften der salzartigen, farbigen Triphenylmethanabkömmlinge am besten gerecht wird. Fierz und Köchlin[2]) haben vor einiger Zeit für die Farbsalze eine Komplexformel vorgeschlagen,

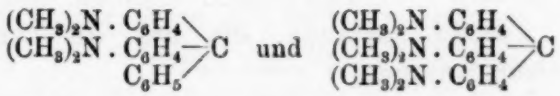
---

[1]) Ber. 45, 781 (1912).

[2]) Helv. Chim. Acta 1, 211 (1919); Fierz, Ber. 55, 429 (1922).

in der auf eine genaue Formulierung des inneren Kerns verzichtet wird. Auch Hugo Kauffmann[1]), der die chinoide Konstitution für die Triphenylmethanfarbstoffe schon seit langer Zeit ablehnt, stellt die Triphenyl-carboniumsalze den anorganischen Komplexsalzen an die Seite. A. Hantzsch[2]) läßt die einfache Komplexformel nur für die gewöhnlichen Triphenyl-carboniumsalze, d. h. die ohne Farbstoffeigenschaften gelten, er hat sie für diese optisch und chemisch begründet. Dagegen haben W. Madelung[3]) eigene Versuche und weitausholende Erwägungen zur Annahme einer Komplexformel für alle salzartigen, farbigen Triphenylmethanabkömmlinge geführt. Veranlaßt durch seine Untersuchungen über das Triphenylpyrylium empfiehlt W. Dilthey[4]), die Suche nach der Haftstelle des negativen Restes im Molekül der Farbsalze vorläufig als zwecklos abzubrechen und für sämtliche derartige farbige Salze die Wernersche Formulierung anzunehmen.

Außer von Hantzsch sind aber auch von anderer Seite Bedenken gegen die Annahme der einfachen Komplexformel für die basischen Triphenylmethanfarbstoffe erhoben worden. H. Wieland[5]) gelang es, gemeinsam mit E. Popper und H. Seefried, das Bis-p-dimethylamino- und Tris-p-dimethylaminotriphenylmethyl



herzustellen. Die Lösungen dieser freien Radikale sehen nun entgegen der Erwartung der Entdecker, die eine durch die auxochromen Dimethylaminogruppen bedingte tiefere Farbe erwarteten, in der Kälte orangestichig gelb, bei 90° dunkel orangerot aus. Würde man nun die freie Valenz der Radikale durch Chlor ersetzen, so würden Malachitgrün und Krystallviolett entstehen. Durch diese Anlagerung von Chlor hätte

---

[1]) Ber. **55**, 1967 (1922); Z. f. angew. Chem. **25**, 76 (1912); Ber. **45**, 781 (1912).

[2]) Ber. **52**, 509 (1919); **54**, 2573 (1921).

[3]) Ann. Chem. **427**, 35 (1921).

[4]) Ber. **53**, 261 (1920); **55**, 1275 (1922); Z. f. angew. Chem. **37**, 313 (1924).

[5]) Ber. **55**, 1822 (1922).

aber nach Ansicht der genannten Forscher den bisherigen Erfahrungen entsprechend eine Farbaufhellung erfolgen müssen, während die Farbstoffe eine starke Farbvertiefung zeigen. Deshalb halten sie einfache Komplexformeln und Carboniumformeln für die Farbstoffe für ausgeschlossen und nehmen für die Triphenylmethanfarbstoffe chinoide Struktur an. Hiergegen läßt sich einwenden, daß die Wirkung auxochromer Gruppen auf das Triphenylmethyl nicht nur eine ganz andere sein kann, sondern sicherlich auch sein wird als auf das komplexe Triphenyl-carboniumkation.

Wir sind trotz der gegen die einfache Komplexformel erhobenen Bedenken der Meinung, daß diese Formel: $[Ar_3C].X$ am besten den zurzeit bekannten optischen Eigenschaften aller salzartiger, farbiger Triphenylmethanabkömmlinge, vom Triphenyl-carboniumchlorid bis zum Krystallviolett gerecht wird. Wie keine andere Formel bringt sie die tatsächlich vorhandene optische Verwandtschaft dieser farbigen Verbindungen zum Ausdruck. Alle Triphenyl-carboniumsalze haben das gleiche Chromogen: den Komplex $[Ar_3C]^{\cdot}$. Die optische Wirkung dieses Chromogens wird durch Art, Zahl und Stellung der in den Komplex eintretenden Gruppen bathochrom oder hypsochrom beeinflußt, und kann auch durch Vertauschen der Arylreste gegen andere[1]) Veränderungen erleiden. So kommen die zahlreichen Farben zustande, die uns an den Triphenylcarboniumsalzen erfreuen.

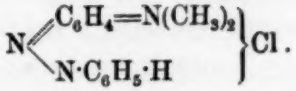
Versuche zur Auflösung der Struktur des inneren Komplexes $[Ar_3C]^{\cdot}$ halten auch wir noch für verfrüht. Sie können zu einem sicheren, objektiven Ergebnis heute noch nicht führen, da hierzu die zwischen optischen Eigenschaften und Molekülbau chemischer Verbindungen fraglos bestehenden festen Beziehungen wohl in großen Zügen, nicht aber in allen Einzelheiten genau genug bekannt sind. Solange aber eine vollständige, sozusagen zahlenmäßige Erfassung dieser Beziehungen in allen ihren Feinheiten nicht möglich ist, werden alle Auflösungen der Struktur des inneren Komplexes trotz redlichsten Bestrebens sich von subjektiven Einflüssen nicht freihalten können.

---

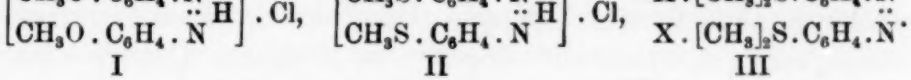
[1]) $C_{10}H_7$, $C_6H_5—C_6H_4$ usw.

Die halochromen Salze der Azoverbindungen.

Aus der weitgehenden optischen Ähnlichkeit von salzsaurem p-Dimethylamino-Azobenzol und Fuchsin hat Hantzsch[1]) geschlossen, daß die chromophoren Gruppen beider Farbstoffe konstitutionell miteinander nahe verwandt sind. Um dies zum Ausdruck zu bringen, gibt Hantzsch auch dem p-Dimethylamino-Azobenzol eine (chinoid-komplexe) Konjunktionsformel:



Auch die von uns gemessenen Absorptionskurven der salzsauren Lösungen von p,p′-Azoanisol und p,p′-Azophenylmethylsulfid weisen ein hohes, schmales Band im Sichtbaren[2]) auf, ähnlich wie die Absorptionskurve des salzsauren p-Dimethylamino-Azobenzols. Man könnte daher wohl zu einer Übertragung der von Hantzsch für das p-Dimethylamino-Azobenzol angenommenen Konjunktionsformel auf die Salze des p, p′-Azo-anisols und p, p′-Azo-phenylmethylsulfids geneigt sein. Aber aus den gleichen Gründen, wie sie oben bei den Triphenyl-carboniumsalzen eingehend auseinandergesetzt wurden, wählen wir auch für die tieffarbigen Salze der Azoverbindungen die einfache Komplexformel, da diese nach unserer Meinung den optischen Eigenschaften auch dieser Salze am besten gerecht wird:



I II III

Übrigens sei darauf hingewiesen, daß auch eine gewisse Ähnlichkeit — wenigtens in der Form — zwischen der Absorptionskurve von salzsaurem p, p′-Azo-anisol mit der des p, p′, p″-Trimethoxy-triphenyl-carboniumchlorids einerseits und der Absorptionskurve von salzsaurem p, p′-Azo-phenylmethylsulfid mit der des p, p′, p″-Trimethyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorids andererseits besteht. Ähnlich wie bei salzsaurem p-Dimethylamino-Azobenzol und Fuchsin, sind auch hier die Molarextinktionen der halochromen Azoverbindungen geringer als die der entsprechendem Carboniumsalze.

---

[1]) Ber. 52, 521 (1919), Tafel VIII.

[2]) Vgl. Tafel A, 4 und 5.

Daß die früher beschriebenen Azo-phenyldimethyl- und Azo-phenyl-diäthyl-sulfoniumsalze im Gegensatz zu den blauen Salzen der Azophenylalkylsulfide nur gelb[1]) bis orange gefärbt sind, steht mit der einfachen Komplexformel für die blauen Salze der Azoverbindungen keineswegs im Widerspruch. In den Sulfoniumsalzen hat die Alkylmercaptogruppe infolge Addition von Alk. X ihre auxochrome Wirkung eingebüßt, in diesen Salzen kommt daher nur noch die chromophore Wirkung der Azogruppe zur Geltung; in diesen Sulfoniumsalzen sind die Schwefelatome Zentralatome geworden (vgl. Formel III). In den blauen Salzen der Azoverbindungen wird dagegen die optische Wirkung des als Chromogen anzusprechenden Komplexes [RN:NRH]· (vgl. Formel II) durch die auxochromen Alkylmercaptogruppen unterstützt.

Die Beständigkeit der Triaryl-carboniumsalze gegen Hydrolyse.

Nach den Untersuchungen von Baeyer und Villiger[2]) gehen Farbtiefe der halochromen Salze ungesättigter Ketone und „Basizität" dieser Ketone parallel; ähnliche Beziehungen wurden auch zwischen Methoxy-triphenylcarbinolen und den entsprechenden Carboniumsalzen festgestellt. Stobbe und Haertel[3]) fanden bei vielen Ketonen zwischen Lichtabsorption und „basischen" Eigenschaften eines Ketons zwar keinen direkten Parallelismus, wohl aber eine Steigerung der Farbtiefe bei Einführung auxochromer Gruppen Hand in Hand mit der gesteigerten „Basenstärke" der freien Ketone. Daher schien uns der Vergleich der Beständigkeit von Alkylmercapto-triphenyl-carboniumsalzen mit der von Methoxy-triphenyl-carboniumsalzen wichtig.

Dem Beispiele von Baeyer und Villiger[2]) folgend, wird heute ganz allgemein die Beständigkeit der Triaryl-carboniumsalze gegen hydrolysierend wirkenden Alkohol als Maß für die Basizität der diesen Salzen zugrunde liegenden Triarylcarbinole angesehen. Da aber die Carbinole in Wirklichkeit gar keine eigentlichen Basen sind, d. h. keine Fähigkeiten zur Bildung

[1]) Brand, Ber. 42, 3463 (1909); Brand und Wirsing, Ber. 45, 1757 (1912); 46, 820 (1913).

[2]) Ber. 35, 3013 (1902).

[3]) Ann. Chem. 370, 99 (1909).

von Hydroxylionen besitzen, so kann die Beständigkeit der aus den Carbinolen mit Säuren erhaltenen Triaryl-carboniumsalze auch nicht mit der Basizität der Carbinole zusammenhängen. Selbst die Carbinole, aus denen mit Säuren die gegen Hydrolyse recht widerstandsfähigen Triphenylmethanfarbstoffe entstehen, sind keine wirklichen Basen, sie leiten den elektrischen Strom nicht. Deshalb bedurfte es zur Erklärung der Hydrolysebeständigkeit der sich aus diesen Carbinolen mit Säuren bildenden Farbsalze der sogenannten Pseudobasentheorie.[1])

Die nach der auch von uns benutzten Methode von Baeyer und Villiger[2]) erhaltenen Werte für die Beständigkeit der Triaryl-carboniumsalze vereinigen tatsächlich in sich die Ergebnisse von vier miteinander gekoppelten Reaktionen. Nimmt man für die Triaryl-carboniumsalze die Komplexformel an, so vollzieht sich deren Bildung nach folgenden Gleichungen[3]):

1. $A_3C.OH + HX \rightleftharpoons Ar_3C.X + H_2O$ und 2. $Ar_3C.X \rightleftharpoons [Ar_3C]^{\cdot}.X'$,

ihre hydrolytische Spaltung nach den Gleichungen

3]. $Ar_3C]^{\cdot}.X' + H_2O \rightleftharpoons [Ar_3C]^{\cdot}.OH' + H^{\cdot}X'$ und 4. $[Ar_3C]^{\cdot}.OH' \rightarrow Ar_3C.OH$.

Welche dieser vier Reaktionen die nach der Methode von Baeyer und Villiger[2]) gewonnenen Ergebnisse am stärksten beeinflußt, läßt sich heute noch nicht bestimmt sagen, man kann aber vermuten, daß die Reaktion 3, und damit die Stärke der komplexen Basen $[Ar_3C]^{\cdot}.OH'$, von erheblicher Bedeutung sein wird. Wir haben in den folgenden Ausführungen das Wort „Basizität“ aus den eben erörterten Gründen vermieden und dafür die wirklich gemessene Beständigkeit der Carboniumsalze gegen hydrolysierenden Alkohol gesetzt.

Die Übertragung der von Baeyer und Villiger ausgearbeiteten Methode bot bei den o- und p-Methylmercapto- und den o-Äthylmercapto-triphenyl-carboniumsalzen keine Schwierigkeiten, wohl aber mußte bei den 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenyl-carboniumsalzen aus den oben[4]) angegebenen Gründen zur Erzielung brauchbarer Ergebnisse die Salzsäure

---

[1]) Vgl. F. Henrich, Theorien der organischen Chemie, 5. Aufl. Braunschweig 1924, S. 301ff.

[2]) Ber. 35, 3013 (1902).

[3]) Vgl. Hantzsch, Ber. 54, 2573 (1921).

[4]) Vgl. S. 10.

durch Schwefelsäure oder Überchlorsäure ersetzt werden, und so wurde zum Vergleich auch die Beständigkeit der Sulfate und Perchlorate der übrigen Carboniumsalze bestimmt. Wir versetzten 10 ccm einer 0,001-molaren Lösung der betreffenden Carbinole in Eisessig mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure oder mit 10 ccm 20 Prozent bzw. 40 Prozent Schwefelsäure oder 35 Prozent Überchlorsäure enthaltendem Eisessig und titrierten die farbigen Lösungen mit Alkohol auf Farblosigkeit. Die Lösungen des o, o′, o″-Triäthyltrimercapto-triphenyl-carboniumchlorids verlieren ihre Farbe sehr schnell, daher mußten hier zwei Titrationen ausgeführt werden, eine vorläufige zur Ermittlung des ungefähren und die zweite, in einem Zuge ausgeführte Titration, zur Bestimmung des endgültigen Wertes. In den folgenden Tabellen enthält Reihe A die verbrauchten ccm Alkohol, Reihe B die hieraus berechnete Beständigkeit — die des betreffenden Triphenyl-carboniumsalzes gleich 1 gesetzt — und Reihe C die nach dem Potenzgesetz berechneten Werte für die Beständigkeit.

A. o-Reihe.

Ia. o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchloride.

	A	B	C
Triphenyl-carboniumchlorid	5	1	1
o-Methylmercapto-	8,5	1,7	1,7
o, o′-Dimethyldimercapto-	12,5	2,5	2,89
o, o′, o″-Trimethyltrimercapto- . . .	24	4,8	4,91

Ib. o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsulfate.
40 % H_2SO_4-Eisessig.

Triphenyl-carboniumsulfat	9	1	1
o-Methylmercapto-	13,2	1,46	1,46
o, o′-Dimethyldimercapto-	16,8	1,86	2,15
o, o′, o″-Trimethyltrimercapto- . . .	25,2	2,8	3,15

Ic. o-Methylmercapto-triphenyl-carboniumperchlorate.

Triphenyl-carboniumperchlorat . . .	9,4	1	1
o-Methylmercapto-	12	1,27	1,27
o, o′-Dimethyldimercapto-	15,8	1,68	1,68
o, o′, o″-Trimethyltrimercapto . . .	25	2,66	2,1

II. o-Methoxy-triphenyl-carboniumchloride.

Triphenyl-carboniumchlorid	5	1	1
o-Methoxy-	9	1,8	1,8
o, o′-Dimethoxy-	15	3	3,24
o, o′, o″-Trimethoxy-	34	6,8	5,83

III a. o-Äthylmercapto- triphenyl-carboniumchloride.

	A	B	C
Triphenyl-carboniumchlorid	5,2	1	1
o-Äthylmercapto-	6	1,15	1,15
o, o′-Diäthyldimercapto-	7,1	1,37	1,32
o, o′, o″-Triäthyltrimercapto	8,5	1,63	1,52

III b. o-Äthylmercapto-triphenyl-carboniumsulfate.

20% H_2SO_4-Eisessig.

Triphenyl-carboniumsulfat	5,5	1	1
o-Äthylmercapto-	6,3	1,15	1,15
o, o′-Diäthyldimercapto-	7,2	1,31	1,32
o, o′, o″-Triäthyltrimercapto- . . .	8,7	1,53	1,52

IV a. 2-Methylmercapto 5-chlor-triphenyl-carboniumsulfate.

20% H_2SO_4-Eisesig.

Triphenylcarboniumsulfat	7	1	1
2-Methylmercapto 5-chlor	3,4	0,49	0,49
2,2′-Dimethyldimercapto 5,5′-dichlor-	2,4	0,34	0,24
2,2′, 2″-Trimethyltrimercapto 5, 5′, 5″-trichlor-	2,05	0,29	0,11

40% H_2SO_4-Eisesig.

Triphenylcarboniumsulfat	9	1	1
2-Methylmercapto 5-chlor-	8,1	0,9	0,9
2,2′-Dimethyldimercapto 5, 5′-dichlor-	6,7	0,74	0,81
2,2′, 2″-Trimethyltrimercapto 5, 5′, 5″-trichlor	6,4	0,71	0,73

IV b. 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenyl-carbonium-perchlorate.

Triphenyl-carboniumperchlorat . . .	9,4	1	1
2-Methylmercapto 5-chlor-	6,55	0,7	0,7
2,2′-Dimethyldimercapto 5, 5′-dichlor-	5,2	0,55	0,49
2, 2′, 2″-Trimethyltrimercapto 5, 5′, 5″-trichlor	4,9	0,52	0,34

Die für die Beständigkeit der o-Methylmercapto-, o-Äthylmercapto- und o-Methoxytriphenyl-carboniumsalze gefundenen Werte stimmen mit den nach dem „Potenzgesetz“ berechneten, von einigen Abweichungen abgesehen, leidlich überein, und zwar unabhängig von der Säureart. Die Beständigkeit steigt in der Reihenfolge: Äthylmercapto-, Methylmercapto- und Methoxy-triphenyl-carboniumsalze.

Bei den 2-Methylmercapto-5-chlor-triphenyl-carboniumsalzen versagt das „Potenzgesetz“ vollständig. Hier sinkt die

Beständigkeit mit der Zahl der im Molekül vorhandenen Chloratome. Die Werte liegen zum Teil ganz erheblich unter dem des entsprechenden, nicht substituierten Triphenyl-carboniumsalzes. Die mit dem Eintritt der Methylmercaptogruppe in o-Stellung zum Zentralkohlenstoffatom verbundene Erhöhung der Beständigkeit der Triphenyl-carboniumsalze vermag also den die Beständigkeit vermindernden Einfluß des zum Zentralkohlenstoffatom m-ständigen Chlors nicht auszugleichen (vgl. hierzu auch die optischen Eigenschaften auf S. 12). Die absoluten Werte für die Beständigkeiten der untersuchten Triarylcarboniumsalze wechseln mit der Art des Anions[1]), doch ist die Reihenfolge der relativen Beständigkeiten von dem Anion unabhängig.

B. p-Reihe.

V. p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchloride.

	A	B	C
Triphenyl-carboniumchlorid . . .	5	1	1
p-Methylmercapto	25	5	5 [5]
p, p′-Dimethyldimercapto-	48	9,6	20,8 [10]
p, p′, p″-Trimethyltrimercapto- . .	104	20,8	125 [20]

VI. p-Methoxy-triphenyl-carboniumchloride.

p-Methoxy-	30	6	6 [6]
p, p′-Dimethoxy-	160	32	36 [30]
p, p′, p″-Trimethoxy-	800	160	216 [150]

Hier stimmen die für die Beständigkeit gefundenen Werte mit den nach dem „Potenzgesetz“ berechneten nicht überein. Bei den p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumchloriden ändert sich die Beständigkeit mit der Zahl der im Molekül vorhandenen Methylmercaptogruppen folgendermaßen:

Triphenylcarboniumchlorid	1
p-Methylmercapto-	[1+n]
p, p′-Dimethylmercapto-	[1+n] . 2
p, p′, p″ - Trimethyltrimercapto - triphenyl - carboniumchlorid	[1+n] . 2^2,

[1]) Bei den mit Überchlorsäure erhaltenen Werten ist zu berücksichtigen, daß die Eisessig-Überchlorsäure aus Eisessig und 70 prozent. wäßriger Überchlorsäure hergestellt wurde. Es wäre möglich, daß es auf das mit der Überchlorsäure in die Lösung gelangte Wasser zurückzuführen ist, wenn die absoluten Werte für die Perchlorate niedriger gefunden wurden als für die Sulfate in den mit 40% Schwefelsäure haltigem Eisessig versetzten Lösungen.

bei den p-Methoxytriphenyl-carboniumchloriden[1]) dagegen wie folgt:

p-Methoxy-	[1+n]
p, p'-Dimethoxy-	[1+n].5
p, p', p''-Trimethoxy-triphenyl-carboniumchlorid	[1+n].5^2.

Die so berechneten Werte sind in den Tabellen V und VI unter C in Klammer beigefügt. Sprunghaft ändert sich die Beständigkeit der Triphenyl-carboniumchloride mit zunehmender Zahl der Auxochrome aber auch in der p-Reihe nicht. Sie steigt zwar nicht nach der üblichen Form des Baeyerschen Potenzgesetzes, aber doch auch ganz gesetzmäßig. Hiermit entfällt auch der Grund zu der etwaigen Annahme, daß eine der drei Arylgruppen eine von den anderen abweichende Konstitution besitzt. Beim Vergleich der erhaltenen Werte überrascht besonders, daß die Methylmercaptotriphenyl-carboniumsalze weniger beständig sind als die entsprechenden Methoxytriphenyl-carboniumsalze. Die Unterschiede sind in der p-Reihe bedeutender als in der o-Reihe, p,p'-Dimethoxy-triphenyl-carboniumchlorid braucht zur Zersetzung etwa dreimal soviel Alkohol wie die entsprechende Methylmercaptoverbindung, und p, p', p''-Trimethoxy-triphenyl-carboniumchlorid braucht zur Spaltung rund achtmal soviel Alkohol wie das entsprechende Methylmercapto-triphenyl-carboniumchlorid.

Dieses Ergebnis war weder nach dem allgemeinen Verhalten der Alkylphenylsulfide, noch nach dem besonderen, optischen, der Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze zu erwarten. Die Alkylphenylsulfide verhalten sich den tertiären fettaromatischen Aminen vom Typus des Dimethylanilins bei manchen Reaktionen weit ähnlicher als den, ihnen wohl formal näher stehenden, Alkylphenoläthern. Es sei nur an die Neigung der Alkylphenylsulfide zur Anlagerung von Dialkylsulfaten, die auch bei den Thiophenoläthern der Triphenylmethanreihe[2]) noch nicht verschwunden ist, erinnert. Eine ähnlich leichte Addition von Dialkylsulfaten wurde unseres

[1]) Unsere von den von Baeyer und Villiger erhaltenen abweichenden Werte erklären sich wohl durch geringe Abweichungen in den Versuchsbedingungen.

[2]) Brand u. Stallmann, dies. Journ. [2] **107**, 366 (1924); Brand u. Groebe, dies. Journ. [2] **108**, 14 (1924).

Wissens bei Phenoläther noch nicht beobachtet. Berücksichtigt man ferner die große optische Ähnlichkeit, ja teilweise vollständige optische Übereinstimmung der p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze mit den entsprechenden p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumsalzen, unter denen sich Malachitgrün und Krystallviolett durch verhältnismäßig große Beständigkeit gegen Hydrolyse auszeichnen, so durfte man mit einigem Recht erwarten, daß die p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze auch in der Beständigkeit gegen Hydrolyse mehr den p-Dimethylamino- als den p-Methoxytriphenyl-carboniumsalzen ähneln würden. Unsere Untersuchungen haben aber das gerade Gegenteil erwiesen, die p-Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze sind gegen Hydrolyse weit weniger beständig als die entsprechenden p-Methoxy-triphenyl-carboniumsalze.

Optische Eigenschaften und Beständigkeit gegen Hydrolyse stehen mithin bei den von uns untersuchten Triphenyl-carboniumsalzen in keinem unmittelbaren Zusammenhange miteinander, nur innerhalb der meisten Reihen gleich substituierter Triphenyl-carboniumsalze verlaufen Farbtiefe und Beständigkeit gegen Hydrolyse miteinander parallel.

Die Beständigkeit der (komplexen) Triaryl-carboniumsalze wird wesentlich von den um das Zentralkohlenstoffatom gruppierten Arylresten und deren Substituenten bestimmt. Halogen vermindert die Beständigkeit der Triaryl-carboniumsalze, während die Gruppen $—SCH_3$, $—OCH_3$ und $—N(CH_3)_2$ sie vergrößern, und zwar in der angegebenen Reihenfolge in steigendem Maße. In p-Stellung ist die Wirkung dieser Gruppen größer als in o-Stellung.

Welche Eigenschaften der Substituenten maßgebend sind für Art und Grad ihres Einflusses auf die Beständigkeit der Triaryl-carboniumsalze, läßt sich heute noch nicht genau sagen. Fest steht aber, daß die farbvertiefende Wirkung eines Substituenten mit seinem Einfluß auf die Beständigkeit der Triaryl-carboniumsalze nicht im Zusammenhange steht. Ebensowenig ist Proportionalität zu erkennen zwischen der Fähigkeit gewisser Gruppen ($—SCH_3$, $—N(CH_3)_2$) zur Bildung salzartiger Additionsverbindungen vom Typus der Ammonium- und Sulfoniumsalze mit dem Einfluß dieser Gruppen auf die Größe der

Beständigkeit der Triaryl-carboniumsalze. Beständen solche Beziehungen, so müßten die Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze sich in ihrer Beständigkeit mehr den Dimethylamino- als den Methoxy-triphenyl-carboniumsalzen nähern, und widerstandsfähiger sein als letztere. Nach Siegfried Skraup und Leo Freundlich[1]) ist ein Triaryl-carboniumsalz um so beständiger gegen Hydrolyse, je stärker die Substituenten das Zentralkohlenstoffatom beanspruchen. Da mit dieser Beanspruchung auch die Tendenz zur Bildung von Triarylmethylen steigt[2]), so ist auch diese der Beständigkeit der entsprechenden Triarylcarboniumsalze proportional. Diese Beziehungen sind fraglos sehr bemerkenswert, aber einen tieferen Einblick in die Wirkungsweise der Substituenten auf die Beständigkeit gestatten auch sie noch nicht.

Unsere Untersuchungen haben das überraschende Ergebnis gezeitigt, daß die p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumsalze, namentlich Malachitgrün und Krystallviolett, nicht nur — wie schon lange bekannt — die auxochromfreien Triaryl-carboniumsalze erheblich an Beständigkeit gegen Hydrolyse übertreffen, sondern auch die ihnen optisch so nahe verwandten Methylmercapto-triphenyl-carboniumsalze. Es erscheint daher die Frage nicht unberechtigt, ob die große Beständigkeit gegen Hydrolyse, welche die p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumsalze auszeichnet und die sicherlich die färberische Brauchbarkeit von Malachitgrün und Krystallviolett mitbegründet, zur Annahme einer besonderen Konstitution für p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumsalze zwingt.

Die Aufstellung einer besonderen, von der der übrigen Triphenyl-carboniumsalze grundsätzlich verschiedenen Konstitution und Formel für die basischen Triphenylmethanfarbstoffe würde dann zur zwingenden Notwendigkeit werden, wenn erhebliche Beständigkeit gegen Hydrolyse tatsächlich nur auf die p-Dimethylamino-triphenyl-carboniumsalze allein beschränkt und so die Verbindung mit den übrigen Triphenyl-carboniumsalzen in dieser Hinsicht abgeschnitten wäre. Dies ist aber nicht der Fall. So wenig die besonders tiefe Farbe nur den basischen

---

[1]) Ber. 55, 1073 (1922).
[2]) J. Thiele, Ann. Chem. 319, 134 (1901).

Triphenylmethanfarbstoffen vorbehalten ist — wir finden sie ja auch bei den entsprechenden Methylmercaptoverbindungen —, so wenig ist es die große Beständigkeit. Und von den leicht hydrolysierbaren auxochromfreien Triphenyl-carboniumsalzen zu den basischen Triphenylmethanfarbstoffen hinauf führt eine Reihe von Carboniumsalzen mit steigender Beständigkeit gegen Hydrolyse, von denen die hochmethoxylierten Triphenyl-carboniumsalze, die Kauffmann und seine Mitarbeiter[1]) dargestellt haben, die Triphenylmethanfarbstoffe wohl nahezu erreicht haben.

Zur Erklärung der verschieden großen Widerstandsfähigkeit der Triphenyl-carboniumsalze gegen Hydrolyse reicht die einfache Komplexformel zurzeit aus. Die den einzelnen Triphenyl-carboniumsalzen charakteristische Farbe wird wesentlich bestimmt durch die ihren Substituenten eigene, auxochrom genannte, Wirkung auf das bei allen salzartigen, farbigen Triphenylmethanabkömmlingen in den Grundzügen gleich gebaute Chromogen $[Ar_3C]^{\cdot}$. In gleicher Weise sind es besondere, mit den auxochromen nicht parallel verlaufende Einflüsse der Substituenten auf denselben Komplex $[Ar_3C]^{\cdot}$, und nicht etwa durch die Substituenten hervorgerufene tiefgreifende Veränderungen im Molekülbau, welche jedem Triphenyl-carboniumsalz eine eigene Beständigkeit verleihen. Versuche zur strukturellen Auflösung des inneren Komplexes $[Ar_3C]^{\cdot}$ auf Grund der verschiedenen Beständigkeit der Triphenyl-carboniumsalze müssen heute ebenso ergebnislos verlaufen wie die auf Grund der optischen Eigenschaften unternommenen. Weder die wirklichen, in den Substituenten tätigen Faktoren, die die Beständigkeit der Triphenyl-carboniumsalze bestimmen, noch deren Größe sind uns heute schon so bekannt, daß sie objektiv bei der Aufstellung von Formeln verwertet werden könnten.

Gießen, Chem. Laboratorium der Universität.

---

[1]) Ber. 45, 781 (1912); Z. f. physik. Chem. 100, 240—241 (1922).

Versuche zur Darstellung metakondensierter Ringsysteme in der aromatischen Reihe.

Von

Paul Pfeiffer.

(Experimentell bearbeitet von **E. Prahl, W. Fitz** und **W. Stoll.**)

(Eingegangen am 11. Oktober 1924.)

Vom Benzol und seinen Derivaten leiten sich, ganz in Übereinstimmung mit unseren stereochemischen Vorstellungen, fast nur Orthokondensationsprodukte ab. Eine Ausnahmestellung nehmen auf den ersten Blick die betainartigen Verbindungen ein. Diese Sonderstellung der Betaine ist aber, wie vor kurzem gezeigt werden konnte[1]), nur eine scheinbare, indem die bisher gebräuchlichen Konstitutionsformeln dieser Verbindungen durch heteropolare Formeln nicht cyclischer Art ersetzt werden müssen. Eine wirkliche Ausnahme aber bilden die in letzter Zeit von v. Braun und seinen Mitarbeitern aufgefundenen m- und p-Kondensationsprodukte.

So beschreibt v. Braun[2]) das p-Dihydroindol (I), welches sich leicht durch Erhitzen von p-Chloräthylanilin darstellen und wieder leicht in diese Base zurückverwandeln läßt. Dann gibt v. Braun[3]) an, daß das Julolidinjodmethylat (II) bei der Reduktion außer in Julolidin in eine tertiäre Base (III) mit 10gliedrigem heterocyclischem Ring übergeht; da diese Base zur Isophtalsäure abgebaut werden kann, so ist nicht daran zu zweifeln, daß ein m-kondensiertes Ringsystem vorliegt. Ein weiterer Metaringschluß gelang v. Braun[4]) durch Reduktion von m-Xylylencyanid; neben dem ω,ω'-Diamino-m-diäthylbenzol

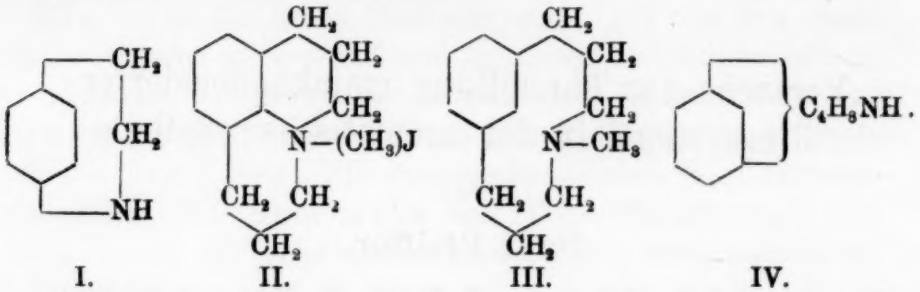
[1]) P. Pfeiffer, Ber. **55**, 1762 (1922); P. Pfeiffer u. G. Haefelin, Ber. **55**, 1769 (1922).

[2]) J. v. Braun u. W. Gawrilow, Ber. **45**, 1274 (1912).

[3]) J. v. Braun, K. Heider u. W. Wyczatkowska, Ber. **51**, 1215 (1918); J. v. Braun u. L. Neumann, Ber. **52**, 2015 (1919).

[4]) J. v. Braun, L. Karpf u. W. v. Garn, Ber. **53**, 98 (1920).

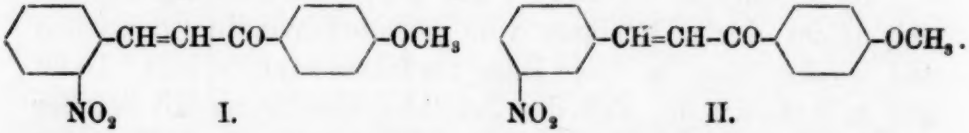
bildete sich das cyclische Imin (IV), welches sich wiederum in Isophtalsäure verwandeln ließ.



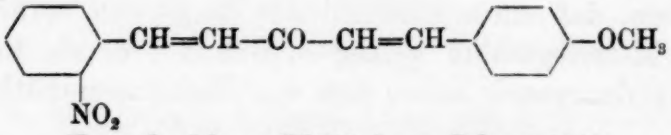
I. II. III. IV.

Bei der Untersuchung der Halochromie ungesättigter Aminoketone bot sich uns die Gelegenheit, die Frage des meta-Ringschlusses von einer neuen Seite aus anzufassen. Über die erhaltenen Resultate soll kurz berichtet werden.

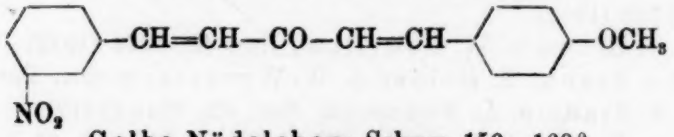
Durch Kondensation nitrierter aromatischer Aldehyde mit aromatischen gesättigten und ungesättigten Methylketonen lassen sich leicht nitrierte Ketone der Chalkon-, Dibenzalaceton- und Cinnamyliden-benzalacetonreihe darstellen. So erhält man aus o-Nitrobenzaldehyd und Acetylanisol das in grünlichgelben Blättchen vom Schmp. 110—111° krystallisierende o-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon (I), beim Ersatz von o-Nitrobenzaldehyd durch das m-Isomere das m-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon (II), gelbstichige, kleine Blättchen vom Schmp. 153°:



Nimmt man bei diesen Kondensationsreaktionen statt Acetylanisol Anisalaceton, so entstehen die beiden Dibenzalacetonderivate:

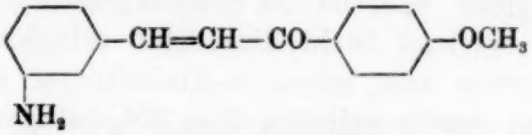


Fast farblose Blättchen; Schmp. 124°



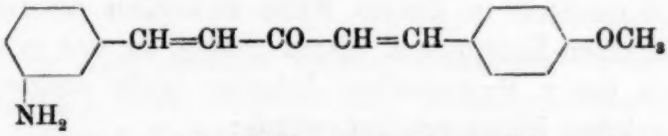
Gelbe Nädelchen; Schmp. 159—160°

Von diesen vier Nitrokörpern lassen sich die beiden meta-Derivate durch Reduktion mit $(SnCl_4)H_2$ in chlorwasserstoffhaltigem Eisessig und Aufarbeiten der Reaktionsprodukte mit wäßrigem Alkali glatt zu den Aminen



Gelborange Blättchen; Schmp. 139—141°

und

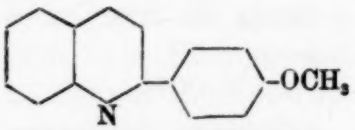


Orangegelbe Blättchen; Schmp. 146—148°

reduzieren.

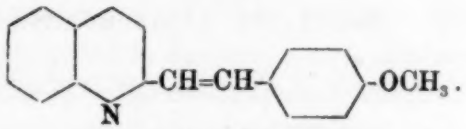
Das Aminomethoxychalkon wurde durch sein Benzoylderivat (filzige Nädelchen vom Schmp. 161—162°), das Aminomethoxydibenzalaceton durch sein tieforangefarbenes Diperchlorat näher charakterisiert.

Als wir die beiden ortho-Nitrokörper nach dem gleichen Verfahren reduzierten, erhielten wir nicht die entsprechenden Aminoketone; es entstanden in guter Ausbeute, durch Wasserabspaltung zwischen dem Carbonylsauerstoff und der primär gebildeten Aminogruppe[1]), die beiden Chinolinderivate



Farblose Blättchen; Schmp. 125—126°

und



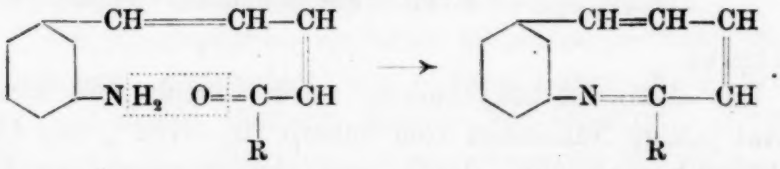
Farblose Blättchen; Schmp. 126°

Von diesen beiden, in Eisessig himmelblau bzw. schwach grün fluorescierenden Verbindungen ist das Anisalchinaldin identisch mit dem schon bekannten Kondensationsprodukt von Chinaldin und Anisaldehyd. Das Methoxyphenylchinolin ist noch unbekannt; es gibt ein gelbgrünes Hydrochlorid und ein kanariengelbes Perchlorat. Die entsprechenden Salze des um

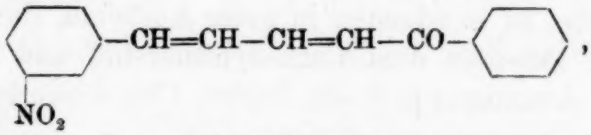
[1]) Diese Reaktion ist schon mehrfach zur Darstellung von Chinolinderivaten benutzt worden.

eine Äthylenlücke reicheren Anisalchinaldins sind orangegelb bzw. orange gefärbt.

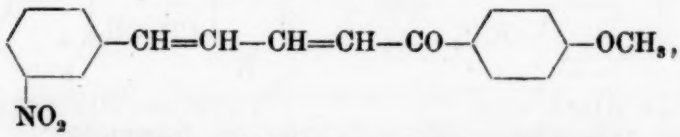
Nach alledem sind, wie zu erwarten war, die meta-Aminoderivate der Benzalacetophenon- und Dibenzalacetonreihe recht stabile Substanzen, während die entsprechenden ortho-Aminoverbindungen spielend leicht Ringschluß erleiden. Es mußte nun von Interesse sein, solche m-Aminokörper näher kennen zu lernen, bei denen zwischen dem NH_2-haltigen Benzolkern und der Carbonylgruppe zwei Äthylenlücken eingeschaltet sind. Da ein Ringschluß in diesem Falle zu einem neungliedrigen heterocyclischen Ringsystem führen müßte, so war es nach den Resultaten der v. Braunschen Arbeiten nicht ausgeschlossen, daß ein solcher leicht erfolgen würde:



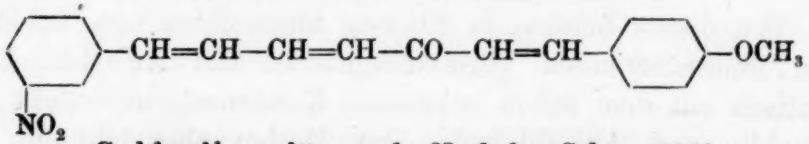
Es wurden daher durch Kondensation von m-Nitrozimtaldehyd mit Acetophenon, Acetylanisol und Anisalaceton die ungesättigten Ketone:



Hellgelbe, glänzende Nädelchen; Schmp. 157—158°



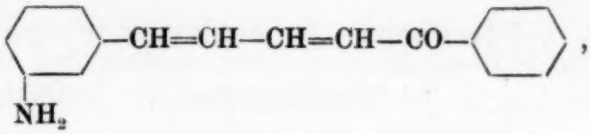
Goldgelbe Nädelchen; Schmp. 175—176°

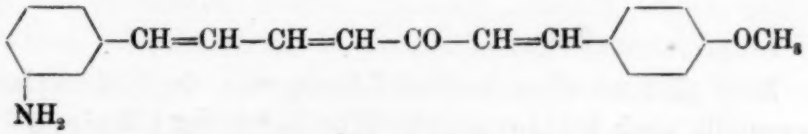


Goldgelbe, glänzende Nadeln; Schmp. 167°

dargestellt. Von diesen drei Verbindungen wurden das m-Nitrocinnamyliden-acetophenon und das m-Nitrocinnamyliden-anisalaceton mit Zinnchlorür in chlorwasserstoffhaltigem Eisessig reduziert. Die auf die übliche Weise isolierten Amine ent-

hielten aber keinen heterocyclischen Ring. Gemäß der Analyse und den Eigenschaften der Reduktionsprodukte lagen die Aminoketone:





vor. Solche Aminoketone müssen nach den bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Halochromieerscheinungen mindestens zwei Reihen von Salzen geben, gelbe Salze mit einem Äquivalent Säure, in denen die auxochrome Aminogruppe abgesättigt ist, und tieffarbige Salze mit zwei Äquivalenten Säure, in denen das zweite Säuremolekül an den Carbonylsauerstoff gebunden ist.[1]) In der Tat geben die beiden Aminoketone gelbe salzsaure Salze mit einem Molekül HCl und tieffarbige Perchlorate mit zwei Molekülen $HClO_4$. Das Diperchlorat des m-Aminocinnamyliden-acetophenons ist tief dunkelrot, das Diperchlorat des m-Aminocinnamyliden-anisalacetons violettstichig schwarz gefärbt.

Damit ist also gezeigt, daß in dem von uns untersuchten Falle der meta-Ringschluß nicht erfolgt, auch dann nicht, wenn ganz die gleichen Bedingungen eingehalten werden, die glatt zur Bildung eines entsprechend konstituierten orthokondensierten Sechsringes führen.[2]) Da es immerhin möglich wäre, daß ungünstige Konfigurationsverhältnisse unserer ungesättigten Ketone das negative Resultat mitbedingen, so sollen noch Versuche mit den zugehörigen gesättigten Ketonen oder verwandten Verbindungen angestellt werden.

---

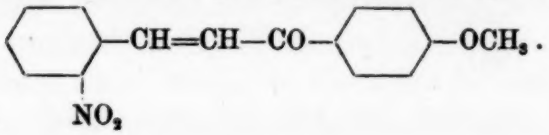
[1]) Daß ungesättigte Aminoketone außerdem noch tieffarbige Salze mit einem Äquivalent Säure geben können (die Säure ist dann an den Carbonylsauerstoff gebunden), wird in einer der nächsten Arbeiten gezeigt werden.

[2]) Erhitzen der Aminoketone auf höhere Temperatur führte ebenfalls keine Wasserabspaltung herbei.

Versuchsteil.

a) Nitroketone.

1. o-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon,



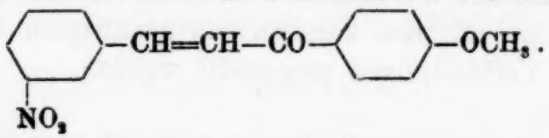
Man gibt zu einer heißen Lösung von 6 g p-Acetylanisol (dargestellt nach Gattermann, Ehrhardt und Maisch[1]) und 6 g o-Nitrobenzaldehyd in etwa 150 ccm absolutem Alkohol 5 ccm einer 10prozent. alkoholischen Natronlauge, schüttelt kräftig um und läßt die Flüssigkeit offen stehen. Nach einigen Stunden scheiden sich aus der inzwischen dunkler gewordenen Lösung feine, gelblichgrüne Krystallblättchen ab, die am nächsten Tag abgesaugt und über $CaCl_2$ getrocknet werden. Ausbeute an Rohprodukt 3,35 g = 29,6% der theoretischen Menge, bezogen auf Acetylanisol. Schmp. 110—111°.

Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert: schwach grünlichgelbe Blättchen vom Schmp. 113—115°. Schwer löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig usw. Farbe der Lösung in konzentrierter H_2SO_4: orangegelb mit grüngelbem Ablauf; Farbe der Trichloressigsäurelösung: grünstichig gelb.[2])

0,1450 g gaben 6,2 ccm N bei 18° und 767 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_4N$:		Gefunden:
N	4,95	5,06%.

2. m-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon,



Man gibt zu einer warmen Lösung von 1 g p-Acetylanisol und 1 g m-Nitrobenzaldehyd in 30 ccm absolutem Alkohol 0,8 ccm einer 10prozent. alkoholischen Natronlauge, schüttelt

[1]) Ber. 23, 1200 (1890).

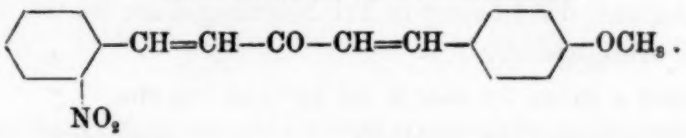
[2]) Die Farbenangaben beziehen sich in der vorliegenden Arbeit auf 0,02 g Substanz und 2 ccm Flüssigkeit.

um und läßt die Lösung in einem Erlenmeyer offen stehen. Das Reaktionsgemisch färbt sich bald dunkler und erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Ausbeute an abgesaugtem und getrocknetem Rohprodukt 1,2 g. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert: gelbstichige, glänzende, kleine Nädelchen, die unter vorhergehendem Erweichen bei 153° schmelzen. Gut löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, Alkohol, schwer löslich in Ligroin. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangegelb gefärbt (Ablauf grüngelb), die Lösung in Trichloressigsäure orangegelb (Ablauf farblos).

0,1820 g gaben 0,4535 g CO_2 und 0,0792 g H_2O.
0,1466 g „ 6,4 ccm N bei 18° und 767 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_4N$:		Gefunden:
C	67,84	67,96 %
H	4,60	4,87 „
N	4,95	5,17 „ .

3. o-Nitrobenzal-anisalaceton,



Man gibt zu der kalten Lösung von 1,7 g Anisalaceton (dargestellt nach Baeyer und Villiger[1]) und 1,4 g o-Nitrobenzaldehyd in 40 ccm absolutem Alkohol 1,2 ccm 10 prozent. alkoholischer Natronlauge. Die Flüssigkeit färbt sich rot, dann tiefrot und scheidet nach einigen Minuten einen gelben Krystallbrei ab, der abgezogen und aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Grünstichig gelbe Blättchen vom Schmp. 124°. Ausbeute 0,8 g. Am Licht färben sich die Krystalle orange. Löslich in Eisessig, Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol und Toluol. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist satt orangerot gefärbt (Ablauffarbe: tief orangerot); die Schwefelsäurelösung des entsprechenden NO_2-freien Körpers ist undurchsichtig blutrot gefärbt (Ablauffarbe ebenfalls tief orangerot). Trichloressigsäure gibt eine tief orangerote Lösung mit orangegelbem Ablauf.

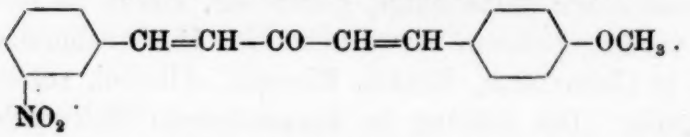
---

[1]) Ber. 35, 1191 (1902).

0,1012 g gaben 4,0 ccm N bei 13° und 764 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_4N$:		Gefunden:
N	4,50	4,69 %.

4. m-Nitrobenzal-anisalaceton,

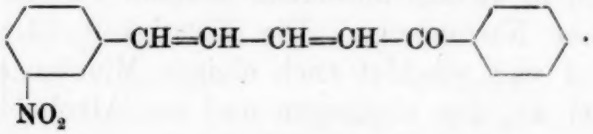


Versetzt man eine kalte Lösung von 1,7 g Anisalaceton und 1,4 g m-Nitrobenzaldehyd in 40 ccm absolutem Alkohol mit 1,2 g 10 prozent. Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit alsbald tief dunkelrot; nach einigen Minuten scheidet sich ein gelber Krystallbrei aus, der abgesaugt und aus Toluol umkrystallisiert wird. Glänzende, gelbe Blättchen vom Schmp. 159 bis 160°; Ausbeute 0,8 g. Gut löslich in Toluol, Chloroform, Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist satt orangerot gefärbt mit tief orangerotem Ablauf; die Lösung in Trichloressigsäure ist tief orangerot (Ablauf orangegelb).

0,1906 g gaben 7,6 ccm N bei 24° und 768 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_4N$:		Gefunden:
N	4,50	4,63 %.

5. m-Nitrocinnamyliden-acetophenon,



Darstellung des m-Nitrozimtaldehyds aus m-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd in wäßrigem Alkohol mit 10 prozent. wäßriger Natronlauge.[1]) Ausbeute aus 20 g m-Nitrobenzaldehyd und 7 g Acetaldehyd 21 g Rohprodukt. Aus Eisessig umkrystallisiert: schwach gelbliche Kryställchen vom Schmp. 114 bis 115,5° (Literatur 116°).

Als bestes Verfahren zur Darstellung des Ketons hat sich nach zahlreichen Vorversuchen, bei denen die Mengenverhältnisse der Komponenten, wie auch die Konzentrationsbedingungen weitgehend geändert wurden, das folgende bewährt:

[1]) F. Kinkelin, Ber. 18, 484 (1885).

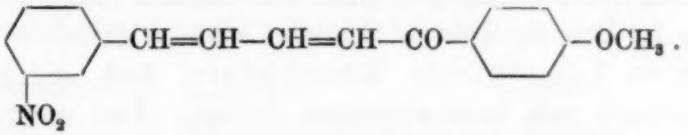
Man löst 6 g m-Nitrozimtaldehyd und 30 g Acetophenon in 150 ccm heißem Methylalkohol, läßt die Lösung erkalten und fügt tropfenweise 5 ccm einer 10 prozent. alkoholischen Natronlauge hinzu. Die Lösung färbt sich rasch dunkelrot, schon nach 5 Minuten scheiden sich schöne, gelbe Nädelchen ab; nach 3 Stunden ist die ganze Flüssigkeit von gelben Nadeln durchsetzt, die abgesaugt und auf Ton getrocknet werden. Die Ausbeute an Rohprodukt (Schmp. 156°) beträgt 5,9 g = 62,4% der berechneten Menge, bezogen auf m-Nitrozimtaldehyd.

Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus heißem Eisessig oder Wasser, oder besser noch aus heißem Essigsäureanhydrid erhält man kleine, hellgelbe, glänzende Nädelchen vom Schmp. 157—158°. Das Keton ist in der Wärme gut löslich in Benzol, Toluol, Eisessig, schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, fast unlöslich in Äther. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine blutrote Lösung mit orangerotem Ablauf.

0,0698 g gaben 3,0 ccm N bei 17° und 752 mm.
0,1438 g „ 6,0 ccm N bei 17° „ 751 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_3N$:		Gefunden:	
N	5,02	5,01	4,85 %.

6. m-Nitrocinnamyliden-p-methoxyacetophenon,

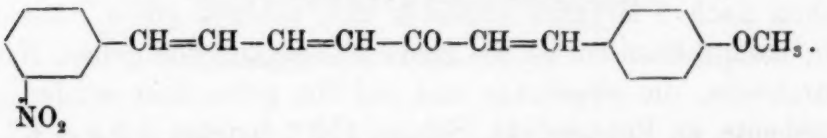


Die Lösung von 1,2 g m-Nitrozimtaldehyd und 1 g p-Acetylanisol in 100 ccm absolutem Alkohol wurde bei 15° mit 1,6 ccm einer 10 prozent. alkoholischen Natronlauge versetzt. Das Gemisch färbte sich bald weinrot und setzte nach einigen Stunden gelbe Nadeln ab, die abgesaugt und mit etwas absolutem Alkohol nachgewaschen wurden. Ausbeute 0,7 g (34% der berechneten Menge, bezogen auf p-Acetylanisol). Aus heißem Eisessig umkrystallisiert: goldgelbe, rosettenartig vereinigte Nädelchen vom Schmp. 175—176° (Schmelze klar bräunlich). Löslich in Benzol, Toluol, Eisessig und Alkohol, nur wenig löslich in Schwefelkohlenstoff. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure: undurchsichtig blutrot mit gelbstichig orangem Ablauf. Die entsprechende NO_2-freie Verbindung löst sich blutrot mit orangerotem Ablauf.

0,0730 g gaben 2,8 ccm N bei 17° und 760 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_4N$:		Gefunden:
N	4,50	4,52 %.

7. m-Nitrocinnamyliden-anisalaceton,



Entsteht durch Kondensation von m-Nitrozimtaldehyd mit Anisalaceton. Darstellung des m-Nitrozimtaldehyds vgl. unter 5. Darstellung des Anisalacetons nach A. Einhorn und J. P. Grabfield[1]); Ausbeute 6,2 g aus 11 g Aceton und 5 g Anisaldehyd; aus Äther umkrystallisiert: Schmp. 74°.

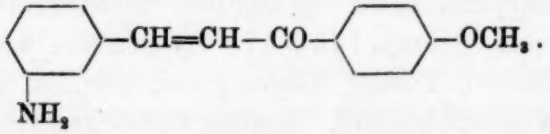
Eine Lösung von 0,5 g m-Nitrozimtaldehyd und 0,5 g Anisalaceton in 20 ccm absolutem Alkohol wurde bei 20° mit 0,5 ccm einer 10 prozent. alkoholischen Natronlauge versetzt. Beim Umschütteln färbte sich das Gemisch sofort weinrot und setzte nach einigen Minuten gelbe Körnchen und Warzen ab, die nach etwa 8 Stunden abgesaugt wurden. Ausbeute 0,62 g = 65% der berechneten Menge, bezogen auf Anisalaceton. Schmelzpunkt des Rohproduktes 153—155°. Aus Eisessig umkrystallisiert: goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 167°. Löslich in Benzol, Toluol, Eisessig, schwer löslich in Alkohol. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure: fast undurchsichtig tiefrot-violett mit bordeauxrotem Ablauf. Das entsprechende NO_2-freie Produkt zeigt fast die gleiche Lösungsfarbe.

6,870 mg gaben 0,266 ccm N bei 25° und 758 mm.
8,196 mg „ 0,310 ccm N bei 27° „ 754 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{17}O_4N$:		Gefunden:	
N	4,18	4,42	4,27 %.

b) Aminoketone.

1. m-Aminobenzal-p-methoxyacetophenon,



Man leitet in das Gemisch von 10 g Zinnchlorür und 20 ccm Eisessig so lange trockenen Chlorwasserstoff ein, bis

[1]) Einhorn u. Grabfield, Ann. Chem. 243, 363 (1888).

das Zinnchlorür gelöst ist und gibt zur klaren Flüssigkeit 1 g feingepulvertes m-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon. Die Mischung nimmt sogleich eine rötliche Farbe an und erwärmt sich; sie wird so lange am Steigrohr auf dem Wasserbade erhitzt, bis Lösung eingetreten ist und dann sich selbst überlassen. Am nächsten Tage wird filtriert (Filtrat I) und der Rückstand mit einem Gemisch von 30 ccm 10 prozent. Salzsäure und 50 ccm Wasser ausgezogen. Man erhält ein Filtrat II, welches mit Filtrat I vermischt und dann so lange mit 10 prozent. Natronlauge versetzt wird, bis die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Das abgeschiedene Amin wird nach einigen Stunden abgezogen, gut mit Wasser ausgewaschen und dann auf Ton getrocknet. Ausbeute 0,6 g. Aus Toluol umkrystallisiert: gelborange Blättchen vom Schmp. 139—141°; löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigäther, Eisessig, Chloroform und Toluol. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure: gelborangefarben mit grünstichig gelbem Ablauf; die entsprechende NH_2-freie Verbindung verhält sich genau so. Lösung in Trichloressigsäure: gelb mit farblosem Ablauf. Konzentrierte Salzsäure löst das Amin beim Erwärmen mit schön goldgelber Farbe auf; beim Verdünnen mit Wasser hellt sich die Farbe stark auf.

0,1088 g gaben 5,3 ccm N bei 20° und 756 mm.

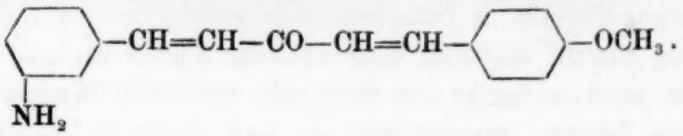
Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
N	5,54	5,65 %.

Benzoylierung: Dreistündiges Erhitzen des Amins auf dem Wasserbade am Steigrohr mit einem Überschuß an Benzoylchlorid. Zerstören des nicht verbrauchten Benzoylchlorids durch Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Alkohol. Absaugen des Niederschlages und Umkrystallisieren desselben aus einem Gemisch von 60 Tln. Eisessig und 40 Tln. Wasser. Filzige Nädelchen vom Schmp. 161—162°.

0,1042 g gaben 3,6 ccm N bei 19° und 765 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_3N$:		Gefunden:
N	3,92	3,89 %.

2. m-Aminobenzal-anisalaceton,



Man übergießt 10 g Zinnchlorür mit 20 ccm Eisessig, leitet in das Gemisch bis zur Auflösung des Zinnchlorürs trockenen Chlorwasserstoff ein, gibt 1 g feingepulvertes m-Nitrobenzal-anisalaceton hinzu und erwärmt das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade am Steigrohr, bis eine klare Flüssigkeit entstanden ist. Beim Erkalten setzt sich allmählich ein dunkler Niederschlag ab, der abfiltriert und mit 30 ccm 10 prozent. Salzsäure ausgekocht wird. Die mit dem Filtrat des dunklen Niederschlages vereinigte Auskochung wird durch Zusatz von 10 prozent. Natronlauge stark alkalisch gemacht, und das abgeschiedene freie Amin, nachdem es sich abgesetzt hat, abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Orangegelbe Blättchen vom Schmp. 146—148°. Löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Essigäther und Toluol. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure: fast undurchsichtig blutrot mit orangem Ablauf; Farbe weitgehend übereinstimmend mit der H_2SO_4-Lösung der entsprechenden NH_2-freien Verbindung. Lösung in Trichloressigsäure: tief rotorange mit orangegelbem Ablauf. Konzentrierte Salzsäure löst beim Erwärmen mit tief orangeroter Farbe, die sich beim Verdünnen der Lösung mit H_2O stark aufhellt.

0,1464 g gaben 6,2 ccm N bei 18° und 765 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_2N$:		Gefunden:
N	5,02	5,00 %.

Perchlorat. Man gibt zur Lösung des Amins in möglichst wenig warmem Eisessig einen Überschuß an 70 prozent. wäßriger Überchlorsäure. Nach wenigen Minuten Abscheidung bordeauxroter Krystalle, die auf Ton neben Natronkalk im Vakuumexsiccator getrocknet werden.

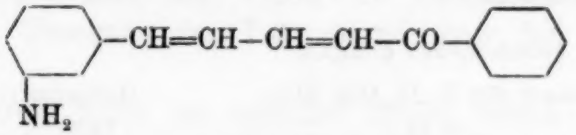
Probe I. 0,1548 g gaben 0,0919 g AgCl; 0,1045 g gaben 0,0624 g AgCl.

Probe II. 0,0830 g gaben 0,0490 g AgCl.

(Cl-Best. mit $AgNO_3$ + rauch. HNO_3 im Einschmelzrohr.)

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_2N, 2HClO_4$:	Gefunden: I.	II.
Cl 14,77	14,68 14,77	14,60 % .

3. m-Aminocinnamyliden-acetophenon,



Man leitet in eine Aufschlämmung von 20 g Zinnchlorür in 38 ccm Eisessig so lange Chlorwasserstoff ein, bis sich der Bodenkörper gelöst hat und trägt dann in die Lösung allmählich unter Umschütteln 2,5 g feingepulvertes m-Nitrocinnamylidenacetophenon ein, wobei sich die Flüssigkeit dunkelrot färbt. Dann erwärmt man das Reaktionsgemisch noch $^3/_4$ Stunden lang auf dem Wasserbade. Es scheiden sich bald braune Krystalle ab, die nach 12 Stunden abgesaugt und in warmem Wasser unter Zusatz von verdünnter Salzsäure gelöst werden. Die vorher filtrierte hellgelbe Lösung wird unter Umrühren in überschüssige zweifach normale Natronlauge gegossen und das in gelben Flocken abgeschiedene Amin auf einem Faltenfilter abfiltriert und auf Ton getrocknet. (Beim Absaugen des Niederschlags tritt leicht Oxydation ein.)

Das noch stark verunreinigte Amin wird nun mit 12 ccm Toluol ausgekocht. Aus dem klaren Filtrat scheiden sich beim Erkalten schöne gelbe Krystalle ab, die bei 152° schmelzen; die Ausbeute beträgt 0,73 g = 32,7 % der berechneten Menge. Beim nochmaligen Umkrystallisieren des Amins aus Toluol steigt der Schmelzpunkt auf 152—153°. Das Amin ist leicht löslich in Toluol und Eisessig, gut löslich in Alkohol; in wäßriger Salzsäure löst es sich ebenfalls klar auf.

0,1498 g gaben 0,4504 g CO_2 und 0,0814 g H_2O.
0,0988 g „ 4,6 ccm N bei 19° und 760 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}ON$:	Gefunden:
C 81,89	82,03 %
H 6,07	6,08 „
N 5,62	5,56 „ .

Für ein H_2O-Abspaltungsprodukt von der Formel $C_{17}H_{13}N$ würden sich 88,31 % C und 5,63 % H berechnen.

Salzsaures Salz. Man versetzt das Amin mit wenig konzentrierter Salzsäure, dann mit etwas Wasser und erwärmt. Aus der klaren Lösung scheiden sich beim Erkalten glänzende, fast farblose Blättchen aus, die auf Ton neben Natronkalk getrocknet werden.

0,0685 g gaben 0,0341 g AgCl.

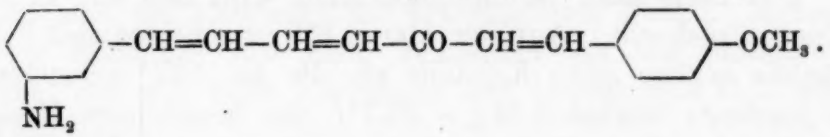
Berechnet für $C_{17}H_{15}ON, HCl$:		Gefunden:
Cl	12,41	12,31%

Perchlorat. Man erwärmt das Amin vorsichtig mit einem nicht zu großen Überschuß an 70prozent. wäßriger Überchlorsäure. Es entsteht eine klare, tieffarbige Lösung, aus der sich beim Erkalten glänzende, tief dunkelrote, fast schwarze Blättchen abscheiden, die auf Ton über Phosphorpentoxyd und Natronkalk getrocknet werden. An der Luft färbt sich das Perchlorat unter Abgabe von $HClO_4$ allmählich hellgelb, mit Wasser tritt sofort Gelbfärbung ein.

0,1819 g gaben 0,1059 g AgCl.
0,0602 g „ 0,0359 g „ .

Ber. für $C_{17}H_{15}ON, 2HClO_4, 2H_2O$:		Gefunden:	
Cl	14,58	14,40	14,75%

4. m-Aminocinnamyliden-anisalaceton,



Man leitet in ein Gemisch von 8 g Zinnchlorür und 15 ccm Eisessig so lange trockenen Chlorwasserstoff ein, bis sich der Bodenkörper gelöst hat und trägt in die Flüssigkeit ganz allmählich unter fortwährendem Umschütteln 0,5 g fein gepulvertes m-Nitrocinnamyliden-anisalaceton ein. Dann erwärmt man das bordeauxrot gefärbte Reaktionsgemisch $^3/_4$ Stunden lang auf dem Wasserbad am Steigrohr und läßt die nunmehr dunkel rotviolette Lösung erkalten. Es setzen sich tief violette Krystallkörnchen ab, die nach 24 Stunden abfiltriert und im Vakuumexsiccator über Natronkalk getrocknet werden, wobei sie sich unter Abgabe von HCl stark aufhellen. Übergießt man das Salz mit Wasser, so hinterbleibt ein gelbbraunes Produkt, das

in Wasser nur schwer löslich ist, sich aber auf Zusatz von etwas Salzsäure in heißem Wasser klar mit gelber Farbe löst.[1]) Aus dieser gelben Lösung fällt auf Zusatz von 10 prozent. überschüssiger Natronlauge das freie Amin in ockergelben, zinnfreien Flocken aus, die, durch ein Faltenfilter abfiltriert[2]), nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator bei etwa 155° schmelzen.

Das freie Amin ist spielend leicht löslich in Eisessig, beim Erwärmen auch leicht löslich in Toluol, Äthyl- und Methylalkohol. Aus wäßrigem Methylalkohol einmal umkrystallisiert, schmilzt es ziemlich scharf bei 162°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Amin mit tief bordeauxroter Farbe und carminrotem Ablauf; beim Eingießen der H_2SO_4-Lösung in Wasser verschwindet die Farbe.

Perchlorat. Man löst das Amin in wenig Eisessig und versetzt die Lösung mit einem Überschuß an 70 prozent. wäßriger Überchlorsäure. Aus der dunkelrot violetten Lösung scheiden sich nach kurzem Stehen kleine, fast schwarze, glänzende Blättchen ab, die einen Stich ins Violette haben. Auf Ton abgepreßt, hält sich das Perchlorat im Vakuumexsiccator längere Zeit unverändert. In schwach erwärmtem Wasser löst es sich nahezu vollständig mit gelber Farbe auf. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es. Das Perchlorat wurde nicht analysiert.

Salzsaures Salz. Das mit KOH aus dem Rohchlorid gewonnene freie Amin wird in heißem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst; die gelbe Lösung wird heiß filtriert und erkalten gelassen. Das salzsaure Salz scheidet sich dann in kleinen, braungelben Krystallblättchen aus, die neben Natronkalk getrocknet werden. Das Chlorhydrat gibt, wie das freie Amin, mit konzentrierter Schwefelsäure eine fast undurchsichtige, bordeauxrote Lösung mit carminrotem Ablauf.

0,0731 g gaben 0,0310 g AgCl.

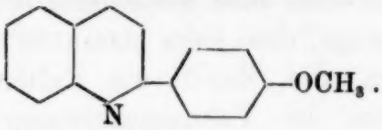
Berechnet für $C_{20}H_{19}O_2N$, HCl:		Gefunden:
Cl	10,38	10,49 %.

[1]) Beim Erkalten der gelben Lösung Abscheidung kleiner, glitzernder, gelber Blättchen, die etwas zinnhaltig sind.

[2]) Beim Absaugen findet leicht Verharzung des Amins (Oxydation durch den Luftsauerstoff) statt.

c) Chinolinderivate.

1. *α*-Anisylchinolin,

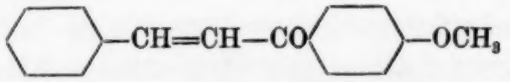


Man leitet in die Aufschlämmung von 8 g Zinnchlorür in 15 ccm Eisessig so lange trockenen Chlorwasserstoff ein, bis eine klare Flüssigkeit entstanden ist, trägt 0,5 g fein pulverisiertes o-Nitrobenzal-p-methoxyacetophenon ein und erhitzt die gelbrote Reaktionsmasse am Steigrohr auf dem Wasserbade, bis der Nitrokörper verschwunden ist. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem kanariengelben Krystallbrei, der abgesaugt wird. Die Aufarbeitung der rotbraun gefärbten Mutterlauge lohnt sich nicht.

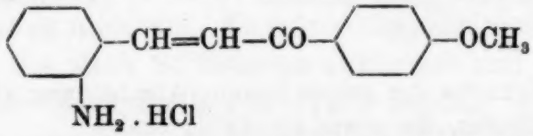
Das gelbe (zinnhaltige) Chlorhydrat[1]) wird in heißer, etwa 3 prozent. wäßriger Salzsäure gelöst und die filtrierte, noch warme Lösung bis zur stark alkalischen Reaktion mit 10 prozent. Natronlauge versetzt. Die freie Chinolinbase scheidet sich dann in weißlich grauen Flocken ab, die mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet werden. Aus heißem, absolutem Alkohol krystallisiert das Amin in großen, farblosen Blättchen, die bei 125—126° schmelzen. Ausbeute 65 % der berechneten Menge. Löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Toluol, Äther, Chloroform und Eisessig. Die Eisessiglösung ist farblos und zeigt himmelblaue Fluorescenz; auch die fast

---

[1]) Dieses Salz löst sich in wäßriger 70prozent. Überchlorsäure (mit oder ohne Zusatz von Eisessig) mit schwach gelber Farbe und farblosem Ablauf. Da das Keton



mit Eisessig + Überchlorsäure eine tief orangefarbene Lösung mit tiefgelbem Ablauf gibt, so kann in obigem Salz nicht etwa die Verbindung



vorliegen; das aus der Reaktionsmasse auskrystallisierte Salz muß schon ein Chinolinderivat sein.

farblose (gelbliche) Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert schön blau.

0,0910 g gaben 0,2730 g CO_2 und 0,0450 g H_2O.
0,1234 g „ 6,4 ccm N bei 17° und 764 mm.
0,1279 g „ 6,9 ccm N bei 17° „ 761 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}ON$:		Gefunden:
C	81,70	81,82 %
H	5,53	5,54 „
N	5,96	6,14 „ .

Perchlorat. Scheidet sich aus der grünlich gelben Lösung der Base in wenig heißer 70 prozent. wäßriger Überchlorsäure beim Erkalten in kanariengelben Nädelchen aus, die gut über Natronkalk getrocknet werden. Ausbeute 0,6 g aus 0,5 g Base.

0,1127 g gaben 0,0492 g AgCl.

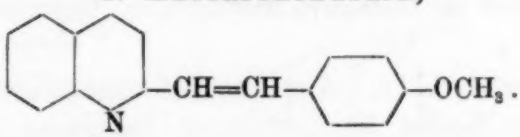
Berechnet für $C_{16}H_{13}ON, HClO_4$:		Gefunden:
Cl	10,56	10,80 % .

Salzsaures Salz. Die heiße, grünstichig gelbe Lösung der Base in möglichst wenig konzentrierter, mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser versetzter Salzsäure erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von gelbgrünen, asbestartigen Fäden, die zur Befreiung von anhaftendem Chlorwasserstoff tagelang über Natronkalk getrocknet werden.

0,0840 g gaben 0,0453 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{13}ON, HCl$:		Gefunden:
Cl	13,06	13,34 % .

2. Anisalchinaldin,



Man leitet in das Gemisch von 16 g Zinnchlorür und 30 ccm Eisessig so lange trockenen Chlorwasserstoff ein, bis das Salz gelöst ist und gibt 1 g fein gepulvertes o-Nitrobenzalanisalaceton hinzu. Die Mischung färbt sich unter Erwärmung rot; sie wird so lange auf dem Wasserbad am Steigrohr erhitzt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Dann läßt man erkalten, saugt nach etwa 12 Stunden das auskrystallisierte Anisalchinaldinsalz ab und zieht das Rohprodukt mit verdünnter heißer Salzsäure aus. Übersättigt man nun die mit dem ur-

sprünglichen Filtrat vermischte HCl-Lösung mit 10prozent. wäßriger Natronlauge, so scheidet sich die freie Base in zinnfreiem Zustand aus.

Aus verdünntem oder absolutem Alkohol mehrfach umkrystallisiert: farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 126°, die sich mit orangestichig gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz spielend in Eisessig lösen. Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt ebenfalls grüne Fluorescenz (die Kriställchen selbst färben sich mit konzentrierter H_2SO_4 orangerot). Die Verbindung ist nach Aussehen und Eigenschaften identisch mit dem Kondensationsprodukt von Chinaldin und Anisaldehyd[1]), auch zeigt die Mischprobe keine Schmelzpunktsdepression.

0,0616 g gaben 0,1869 g CO_2 und 0,0322 g H_2O.
2,560 mg „ 0,120 ccm N bei 14° und 765 mm.
3,690 mg „ 0,176 ccm N bei 17° „ 765 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}ON$:		Gefunden:
C	82,76	82,74 %
H	5,74	5,65 „
N	5,37	5,64 5,56 %.

Perchlorat. Aus der orangegelben Lösung der Base in siedendem Eisessig scheiden sich nach Zusatz von 70 prozent. wäßriger Überchlorsäure beim Erkalten allmählich glänzende, orangefarbene Nadeln aus, die auf Ton neben Natronkalk gut getrocknet werden.

0,1121 g gaben 0,0460 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{15}ON, HClO_4$:		Gefunden:
Cl	9,81	10,15 %

Salzsaures Salz. Aus der tief orangefarbenen Lösung des Amins in heißer konzentrierter Salzsäure scheidet sich das salzsaure Salz beim Erkalten in orangegelben Nädelchen aus. Als orangegelbes Pulver erhält man das Salz beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Benzollösung der Base.

Bonn, Chem. Institut der Universität, im September 1924.

[1]) Bialon, Ber. 35, 2786 (1902).

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

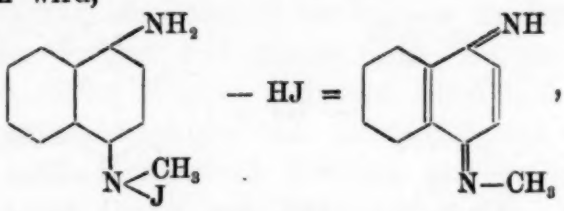
I. Zur Kenntnis substituierter γ-Aminochinoline.[1])

Von

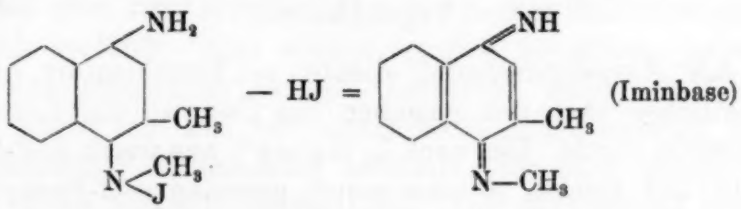
Otto Fischer, Emil Diepolder† und Edgar Wölfel.

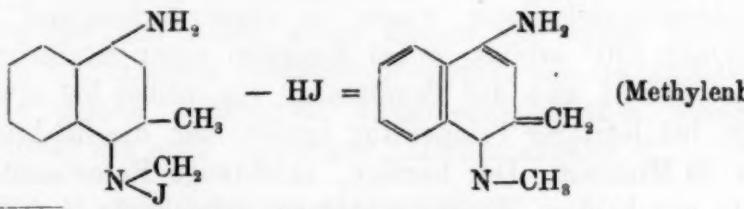
(Eingegangen am 18. Oktober 1924.)

Die Arbeit bildet eine Fortsetzung der früheren Untersuchungen E. Diepolders mit Steinhäuser, Dachlauer, Deuerlein.[2]) Es sollte festgestellt werden, ob die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den γ-Aminochinaldiniumsalzen ebenso verläuft, wie aus den entsprechenden Chinoliniumsalzen. Während bei den letzteren die Formulierung in folgender Weise angenommen wird,



kann bei den ersteren die Reaktion in zweifacher Weise stattfinden:

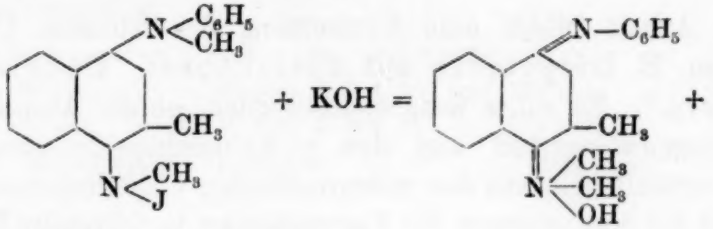
1.  (Iminbase)

2.  (Methylenbase).

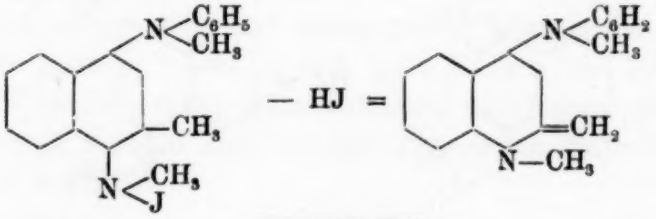
[1]) Diss. von E. Wölfel, Erlangen 1921.

[2]) Dies. Journ. [2] **93**, 389 (1916).

Da die letztere Reaktion bei den Chinaldiniumalkylaten mit oder ohne γ-Substituenten so äußerst leicht eintritt, wie dies außer durch ältere Arbeiten in der neueren Zeit besonders durch Erich Rosenhauer im hiesigen Laboratorium bewiesen wurde, so liegt vorläufig kein stichhaltiger Grund vor, die Formulierung nach 2. zugunsten von 1. aufzugeben. Hierzu kommt noch, daß γ-Chlorchinaldiniumjodid nicht nur mit Anilin, sondern auch mit Monomethylanilin, wenn auch schwerer, reagiert. Da dieses letztere Produkt ebenfalls mit Alkali eine ätherlösliche Base gibt, so müßte man hier eine Wanderung von Methyl vom Anilinstickstoff annehmen, was zurzeit nicht gerade wahrscheinlich erscheint.



Wir formulieren also nach 2:



Versuchsteil.

Als Ausgangsmaterial diente γ-Chlorchinaldin, das im wesentlichen nach den Angaben von Conrad und Limpach[1]) dargestellt wurde. Der nach L. Knorr[2]) aus frisch destilliertem Anilin und reinem Acetessigester gewonnene β-Phenylamido-α-crotonsäureäthylester wurde in einer geräumigen Retorte rasch auf 190° erhitzt, wobei Reaktion unter Rotfärbung der Masse eintritt und die Temperatur von selbst bis etwa 240° steigt, bei letzterer Temperatur erhielt man die Reaktion noch etwa 10 Minuten. Der harzige, zähflüssige Retortenrückstand wurde mit heißem Wasser mehrmals ausgekocht, wobei neben

[1]) Ber. 20, 944 (1887). [2]) Ber. 20, 1397 (1887).

dem γ-Oxychinaldin auch etwas Harz in Lösung ging. Man kochte daher zur Entfernung des letzteren den wäßrigen Auszug mit etwas Tierkohle und dampfte das Filtrat bis zur Abscheidung des Oxykörpers ein. Das reine γ-Oxychinaldin krystallisiert aus Wasser oder verdünntem Alkohol in langen, büschelförmigen, farblosen Nadeln mit Krystallwasser. Die Ausbeute der bei 110° getrockneten Substanz betrug etwa 16% der Theorie.

Der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor mittels Phosphorpentachlorid erfolgt ziemlich glatt, wenn man folgendermaßen verfährt. Man verreibt gleiche Mole der Substanzen, setzt etwas Phosphoroxychlorid zu und erhitzt im offenen Kolben etwa $^1/_2$ Stunde auf nicht höher als 110—115°. Das salzsaure Salz des γ-Chlorchinaldins gewinnt man so als hellbraun gefärbte krystalline Masse. Es ist nicht ratsam, längere Zeit auf 130—140° zu erhitzen, wie C. und L. angeben, da dabei ziemlich viel eines violettblauen Farbstoffs entsteht.

Die aus dem salzsauren Salz durch Natriumcarbonat erhaltene und mit Wasserdampfdestillation gereinigte Base ist ein festes Hydrat, das über Schwefelsäure im Exsiccator das Krystallwasser verliert und flüssig wird. An der Luft zieht das dicke Öl wieder Wasser und wird dadurch fest.[1])

γ-Phenylaminochinaldin. Diese Substanz wurde schon von C. und L. (a. a. O.) durch Erhitzen von γ-Chlorchinaldin mit Anilin unter Druck auf 190° dargestellt. Solch hohes Erhitzen ist nicht nötig, da die Reaktion schon im offenen Gefäß bei etwa 120° eintritt und unter starker Selbsterwärmung stürmisch verläuft. Man erhielt so eine hellgelbe, pulverige Masse des salzsauren Salzes. Letzteres wurde in heißem Wasser gelöst und mit verdünnter Natronlauge versetzt, wobei ein voluminöser Niederschlag entstand, der nach einiger Zeit sich in gelbe Flocken verwandelte. Der getrocknete Niederschlag wurde aus Äther unter Zusatz von etwas Benzol in farblosen, vierkantigen Prismen gewonnen, die bei 153—154° zu einer gelben Flüssigkeit zusammenschmolzen (demnach 3—4° höher als nach bisheriger Literaturangabe).[2])

[1]) Ber. 41, 2699 (1908) und 53, 1025 (1920).

[2]) Anmerkung. Wie im hiesigen Laboratorium in neuerer Zeit gefunden wurde, vollziehen sich die Reaktionen von γ-Chlorchinaldinen

Löst man die Base in überschüssiger verdünnter heißer Salzsäure, so scheiden sich verfilzte, gelbliche Nädelchen das salzsaure Salz ab, die gegen 168° zu einer wachsgelben, undurchsichtigen Masse erweichen, dann bei weiterem Erhitzen wieder zusammenbacken und erst bei etwa 252° unter Zersetzung schmolzen.

0,2215 g gaben 0,1175 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	13,10	13,12 %.

Pikrat. Zu einer warmen Lösung der Base in Alkohol wurde 1 Mol konzentrierte alkoholische Pikrinsäurelösung gegeben, worauf sich bald ein hellgelb gefärbter Niederschlag von feinen Nadelbüscheln abschied, die sich bei 210° unter Schmelzen zersetzten.

0,00726 g (bei 110° getr.) gaben 0,0152 g CO_2 und 0,00271 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{17}N_5O_7$:		Gefunden:
C	57,01	57,11 %
H	3,70	4,17 „ .

Jodmethylat der Base. Die Base wurde mit dem $1^1/_2$ fachen Gewicht Jodmethyl etwa 2 Stunden unter Druck im Wasserbade erhitzt. Der braungelbe, körnige Röhreninhalt wurde in heißem Wasser gelöst, woraus sich beim Erkalten dicke gelbe Nadeln oder Prismen abschieden, die bei etwa 254° zu einer dunkelbraunen Masse zusammenschmolzen, nachdem schon von 240° an leichte Bräunung der Substanz eingetreten war.

0,0268 g toluolbadtrockene Subst. gaben (nach Pregl) 0,0425 g AgJ.

Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2J$:		Gefunden:
J	33,74	34,01 %.

Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Jodmethylat.

Zu einer warmen Lösung des Jodmethylats in Wasser wurde die berechnete Menge von Natronlauge zugegeben, wobei

---

mit aromatischen Basen sehr schön in Eisessiglösung, wobei schon beim Zusammengießen starke Erwärmung stattfindet und häufig ohne weiteres Erhitzen die Produkte abgeschieden werden in vorzüglicher Ausbeute. O. Fischer.

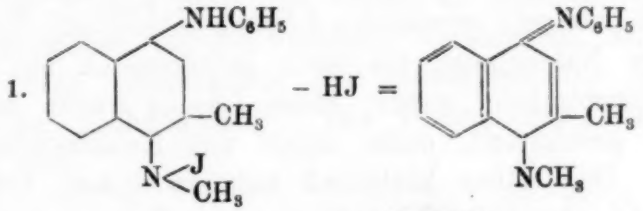
ein voluminöser kanariengelber Niederschlag ausfiel, der bald zusammenflockte. Das abfiltrierte, mit Wasser ausgewaschene und dann getrocknete Produkt war leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, schwer in Petroläther, fast unlöslich in Wasser. Das Umkrystallisieren erfolgte durch längeres Auskochen der Substanz mit Petroläther unter Zusatz von etwas Benzol. Nach mehrtägigem Stehen krystallisierte die Base in kurzen, quadratischen, durchsichtigen Tafeln von intensiv gelber Farbe, die bei 162° zu einer rotbraunen Flüssigkeit zusammenschmolzen.

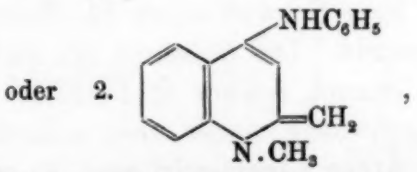
0,00451 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,01355 g CO_2 und 0,0026 g H_2O (nach Pregl).

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2$:		Gefunden:
C	82,21	81,96 %
H	6,49	6,45 „ .

Zusatz von verdünnter Jodwasserstoffsäure zur alkoholischen Lösung der Base regenerierte wieder das ursprüngliche Jodmethylat.

Wie in der Einleitung bemerkt, kann man die Reaktion in zweierlei Weise auffassen:





(N-Methyl-2-methylen-4-anilidodihydrochinolin)

wovon 2. wahrscheinlicher erscheint.

Pikrat der Base $C_{17}H_{16}N_2$. Dieses kann man auf zwei Wegen darstellen, entweder aus der verdünnten alkoholischen, warmen Lösung der Base auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure, oder indem man die warme Lösung des Jodmethylats in verdünntem Alkohol mit wäßriger Natriumpikratlösung versetzt. Die erhaltenen gelben Niederschläge wurden nach der

Reinigung aus Alkohol in grüngelben, langen, flachen Prismen, meist zu Büscheln vereinigt, bei langsamer Krystallisation schön ausgebildet erhalten. Die nach beiden Methoden erhaltenen Krystalle schmolzen in einem auf 130° vorgewärmten Bade unter Bildung einer rotbraunen Flüssigkeit bei 135°.

0,00697 g (getr. bei 110°) gaben 0,01475 g CO_2 u. 0,00272 g H_2O. 0,0250 g gaben 3,2 ccm N bei 15° und 746 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}N_5O_7$:		Gefunden:
C	57,85	57,73 %
H	4,01	4,36 „
N	14,67	14,89 „ .

γ-Chlorchinaldin und Monomethylanilin. Das sekundäre Amin reagiert mit γ-Chlorchinaldin viel träger als Anilin und die Ausbeuten sind viel ungünstiger. Gleiche Mole der Komponenten wurden unter Druck 2 Stunden auf 180—190° erhitzt; es war dann in den Röhren eine rotviolette zähe Masse abgeschieden, in der sich nach eintägigem Stehen Büschel langer gelbgrüner Nadeln eines salzsauren Salzes abschieden. Die Masse wurde zur Entfernung der unangegriffenen Ausgangsmaterialien mit Wasserdampf behandelt und die rote Lösung mit Tierkohle gekocht, bis der rote Farbstoff entfernt war. Die nun gelb gewordene Lösung schied auf Zusatz von verdünnter Natronlauge ein noch gefärbtes Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde; diese Lösung wurde mit etwas Tierkohle geschüttelt, dann scharf mit Kaliumcarbonat getrocknet. Der Äther hinterließ nun ein dickes, noch etwas gefärbtes Öl, das über Schwefelsäure im Exsiccator nach und nach wachsartig wurde. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. Der Körper krystallisiert nur schwierig, wurde aber schließlich aus Petroläther, dem etwas Äther zugemischt war, in vollkommen farblosen, unter dem Mikroskop wasserklar durchsichtigen, meist zu einem Hanfwerk vereinigten kurzen Kryställchen erhalten, die scharf bei 76° zu einer schwachgelben Flüssigkeit schmolzen.

0,00446 g (exsiccatortrocken) gaben 0,01345 g CO_2 u. 0,00274 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2$:		Gefunden:
C	82,21	82,27 %
H	6,49	6,87 „ .

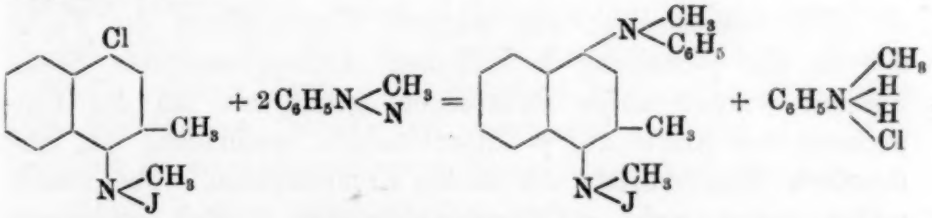
Die Substanz ist daher als γ-Methylanilido-chinaldin zu bezeichnen und mit dem vorher beschriebenen Körper N-Methyl-2-methylen-4-anilidodihydrochinolin isomer.

Jodmethylat. Die bei 76° schmelzende Base wurde mit etwas überschüssigem Jodmethyl etwa 1 Stunde unter Druck auf 100° erhitzt. Die abgeschiedene grünschwarze Masse, die gelbe Nadeln eingebettet enthielt, wurde mit Äther gewaschen, dann in heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle gelöst, worauf beim Erkalten feine gelbe Nadeln auskrystallisierten, die beim Erhitzen im Schmelzröhrchen sich gegen 215° leicht, bei 225° stärker bräunten und bei 235° zusammenschmolzen.

0,00518 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,00315 g AgJ.

Berechnet für $C_{18}H_{19}N_2J$:	Gefunden:
J 32,52	32,88 %.

Das Jodmethylat ist entstanden durch Addition des Jodmethyls an dem Chinolinstickstoff, denn es entsteht auch aus Monomethylanilin und γ-Chlorchinaldinjodmethylat. Mischt man gleiche Teile dieser Körper, so bildet sich eine rote Lösung, die nach und nach auf 130° erhitzt wurde, wobei sie zu einer gelben krystallinen Masse erstarrte, die sich leicht in heißem Wasser löste und daraus in gleichen Nadeln rein gewonnen wurde, wie die vorherige Verbindung. Die Identität wurde durch Bestimmung der Schmelzpunkte und durch Mischprobe nachgewiesen. Die Formulierung muß daher folgende sein:



Pikrat des N-Methyl-γ-methylanilidochinaldiniumjodids. Zu einer warmen wäßrigen Lösung des Jodmethylats wurde eine Lösung von Natriumpikrat im geringen Überschuß gegeben. Der dabei ausfallende gelbe Niederschlag wurde mit kaltem Wasser gewaschen, dann aus heißem Wasser umkrystallisiert und so in hellgelben durchsichtigen Nädelchen gewonnen, die sich bei etwa 159° zersetzten.

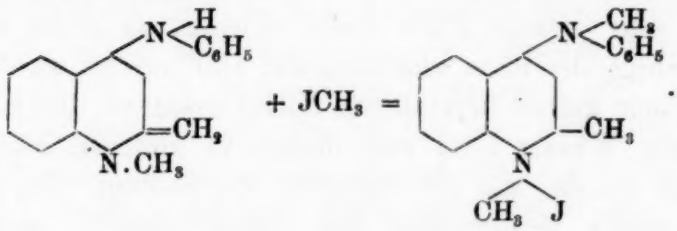
Allem Anschein nach wird dasselbe Jodmethylat auch gewonnen durch weitere Anlagerung von Jodmethyl an die früher beschriebene Base $C_{17}H_{16}N_2$ vom Schmp. 162°, die aus dem Jodmethylat des γ-Anilidochinaldins mit Natronlauge entsteht.

Wird nämlich diese Base mit überschüssigem Jodmethyl 2 Stunden unter Druck auf 100° erhitzt, so hatten sich gelbe körnige Massen gebildet, die aus heißem Wasser in feinen gelben Täfelchen gewonnen wurden, die sich beim Erhitzen gegen 210° leicht bräunten, beim weiteren Erhitzen gegen 225° stark gefärbt wurden, aber erst bei etwa 235° sich total unter Schmelzen zersetzten.

0,0442 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,0171 g AgJ.

Berechnet für $C_{18}H_{19}N_2J$:	Gefunden:
J 32,52	32,24 %.

Den Vorgang kann man sich so erklären:



γ-Chlorchinaldin und as-Dimethylphenylendiamin.

Um festzustellen, wie stärkere Chromophore die Farbe der in der γ-Stellung befindlichen Aminophenylreste beeinflussen, wurden obige Substanzen, genau wie bei der Einwirkung von Anilin auf γ-Chlorchinaldin beschrieben ist, kondensiert. Man erhitzte die beiden Komponenten, wobei zweckmäßig etwas mehr γ-Chlorchinaldin als 1 Mol genommen wurde, auf 110—115°, wobei sich das ölige Gemisch unter lebhafter Reaktion in ein schön rotbraunes krystallinisches Produkt verwandelt, die aus siedendem Wasser umkrystallisiert schöne, im durchfallenden Licht goldgelbe, im auffallenden rotbraune Prismen anscheinend hexagonal orientiert. Die goldgelbe Lösung dieses salzsauren Salzes wird durch Zusatz von Salzsäure entfärbt.

0,00712 g (bei 110° getrocknet) gaben 0,00329 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_3Cl$:		Gefunden:
Cl	11,30	11,42 %.

Die Base, aus der Lösung des Salzes mit Natronlauge abgeschieden, bildet so einen voluminösen schwachgelblichen Niederschlag, schwer löslich in Äther, Ligroin und Benzol. Aus Amylalkohol wurde die Substanz in schwachgelben, kurzen, dicken, hexagonalen Prismen gewonnen, die sich beim Erhitzen bei etwa 250° leicht bräunen und bei 268° zu einer rotbraunen Schmelze zusammenschmelzen.

0,00645 g (bei 110° getr.) gaben 0,01841 g CO_2 u. 0,00418 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{19}N_3$:		Gefunden:
C	77,93	77,86 %
H	6,91	7,25 „ .

Addition von Jodmethyl an γ-Chlorchinaldin.[1])

Die Base wurde mit der $1^1/_2$ Menge Jodmethyl im geschlossenen Gefäß im Dunkeln stehen gelassen. Über Nacht waren gelbgrünliche Krystalle abgeschieden, jedoch war die Reaktion noch unvollständig. Daher wurde noch 15 Minuten auf 50° erwärmt. Höheres und längeres Erhitzen ist nicht ratsam, da sich dann durch weitere Reaktion ein blauvioletter Farbstoff bildet, der die Reinigung des Jodmethylats erschwert. Letzteres wurde mit heißem Wasser ausgezogen, mit etwas Tierkohle entfärbt, und gab nun aus der bei niederer Temperatur eingeengten gelben Lösung gelbe Nadeln von grünlichem Stich, die sich in Alkohol leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösen. Die Substanz beginnt bei etwa 200° sich bläulich zu färben und verwandelt sich bei etwa 212° plötzlich in eine blauschwarze Masse unter Aufschäumen.

0,04229 g gaben 0,0509 g AgCl + AgJ.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NClJ$:		Gefunden:
Cl + J	50,81	50,95 %.

Löst man das Jodid in verdünntem Alkohol und setzt etwas Soda oder verdünntes Ammoniak zu, so erfolgt sofort intensive violette Färbung der Flüssigkeit, und es scheiden sich alsbald schwer lösliche, aus äußerst feinen, lange stahlblau

[1]) Vgl. Conrad u. Limpach, Ber. 20, 944 (1887); 22, 76 (1889).

schimmernde Nadeln eines Farbstoffs ab, der sich durch Zusatz von Säuren entfärbt und nach seinem spektralen Verhalten als ein der Klasse der Isocyanine angehörendes Produkt erwies. Die Reaktion ist so empfindlich, daß ein mit einer Lösung des Jodmethylats getränkter Papierstreifen schon durch den Ammoniakgehalt der Laboratoriumsluft bald schön rotviolett wird, eine Färbung, die an der Sonne nach und nach ausbleicht.

Die roten Nädelchen ergaben nach Pregl:

0,00601 g (bei 110° getr.) gaben 0,01216 g CO_2 u. 0,00256 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{20}N_2JCl$:		Gefunden:
C	55,64	55,20 %
H	4,24	4,76 „ .

Die Reaktion findet also so statt, daß zwei Moleküle $C_{11}H_{11}NClJ$ unter Austritt von 1 Mol HCl + 1 Mol HJ miteinander reagieren.

Anmerkung. Die Aufklärung dieser interessanten Reaktion erfolgt in der folgenden Abhandlung (O. Fischer).

II. Über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Methyl- (Äthyl-) acetanilid. Synthesen von γ-Chlorisochinocyaninen.

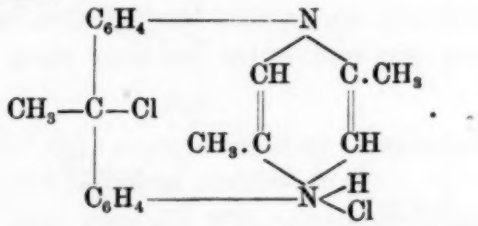
Von

Otto Fischer, Alfred Müller und **Anton Vilsmeier.**

(Eingegangen am 18. Oktober 1924.)

Vor langen Jahren[1]) wurde durch die Untersuchungen von O. Fischer mit Chr. Rudolph und E. Besthorn nachgewiesen, daß das bei der Einwirkung von Chlorzink auf Acetanilid in geringer Menge entstehende „Flavanilin" einer Chinolinsynthese seinen Ursprung verdankt. Die Erklärung, die für die Bildung dieses Farbstoffs gegeben wurde, war die, daß Acetanilid in o- und p-Amidoacetophenon umgewandelt wird, die dann unter Wasseraustritt das p-Aminophenyl-2-methyl-4-chinolin bilden.

Nun hat bekanntlich später M. C. Friedel[2]) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Methylacetanilid bei 120° einen Farbstoff erhalten, der sich in Wasser mit fuchsinroter Farbe löst, die durch Zusatz von Säuren verschwindet. Durch Ausführung zahlreicher Analysen unterstützt, erteilt Friedel diesem Farbstoff die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}N_2Cl_2$ und die merkwürdige Formel:



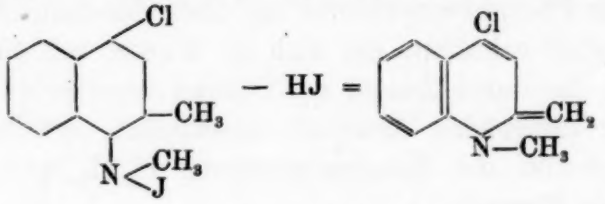
Irgendwelche experimentellen Beweise hierfür wurden nicht gegeben.

Ich habe mich schon im Anschluß an die Untersuchungen des Flavanilins, wie verständlich, mit dem Friedelschen Farb-

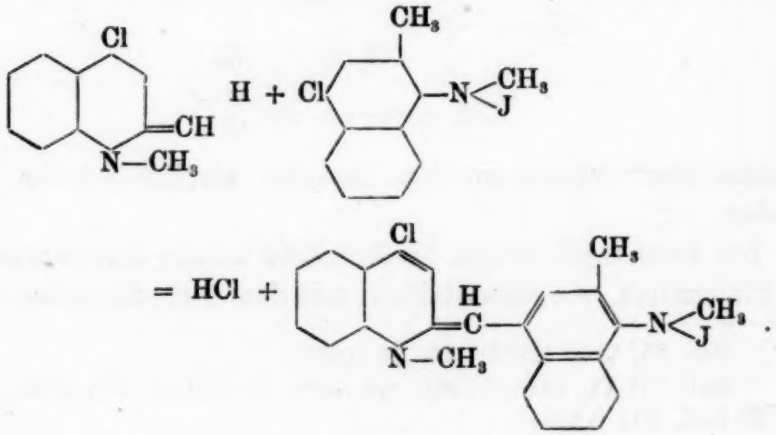
[1]) Ber. **15**, 1500 (1882); **16**, 73 (1883).

[2]) Bull. [3] **11**, 1028 (1896); vgl. auch Beilstein IV, 1046; sowie Ber. **28** Ref., 374 (1895).

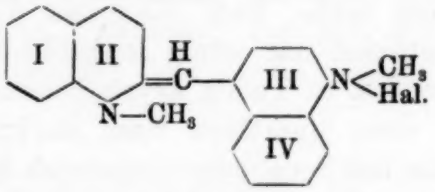
stoff beschäftigt, da aber irgendeine Beziehung zum Flavanilin damals nicht zu entdecken war, blieb die Sache liegen, bis in neuerer Zeit durch die Beschäftigung mit den Chinocyaninen die Aufmerksamkeit wieder auf diese alte Reaktion gelenkt wurde. Auch von befreundeter Seite (B. Homolka-Höchst) wurde mir eine erneute Untersuchung der Friedelschen Reaktion nahegelegt. Die im hiesigen Laboratorium von mir mit A. Vilsmeier, A. Müller und A. Menzel angestellten Untersuchungen haben nun eine befriedigende Aufklärung der Friedelschen Reaktion gebracht. Es ergab sich nämlich die überraschende Tatsache, daß der Farbstoff nicht die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}N_2Cl_2$ (nach Friedel) besitzt, sondern $C_{22}H_{20}N_2Cl_2$, und daß das Jodid dieses Farbstoffs identisch ist mit dem Farbstoff, den, wie in der vorigen Abhandlung beschrieben, E. Diepolder und E. Wölfel aus γ-Chlorchinaldinjodmethylat und Ammoniak erhalten haben. Damit war mit einem Schlage die Sache geklärt. Die Bildung des Farbstoffs aus 2 Molekülen γ-Chlorchinaldinjodmethylat erfolgt unter Abspaltung von je 1 Molekül HCl und HJ, wobei wahrscheinlich zunächst die Methylenbase entsteht, wie folgende Formeln zeigen:



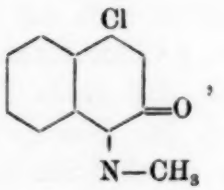
In letztere greift nun ein zweites Molekül des Jodmethylats unter HCl-Abspaltung ein und unter Bildung eines Chlorisocyanins:



Die Verknüpfung der beiden Chinaldinkerne geschieht also durch das sehr reaktionsfähige γ-Chloratom des einen Kerns in vollkommener Übereinstimmung mit den Ansichten von A. Kaufmann und E. Vonderwahl[1]), wobei die Isocyaninbildung vom Methyl des Chinaldins über die Parastellung des zweiten Kernes verläuft, ja es kann unsere Synthese als ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht betrachtet werden. Denn die Zugehörigkeit unseres Farbstoffs und somit auch des Friedelschen zur Isocyaninklasse kann nach dem Verhalten und nach den spektralen Eigenschaften nicht bezweifelt werden; er gehört in die sog. Äthylrotgruppe. Der Farbstoff leitet sich vom einfachsten Isocyanin dieser Gruppe, nämlich dem Körper von folgender Struktur:



dadurch ab, daß im Kern II ein Chloratom in γ-Stellung, im Kern III ein Methyl in β-Stellung sich befindet. Bei der Oxydation des Friedelschen Farbstoffs wurde das schon bekannte γ-Chlor-N-methylchinolon,



erhalten, was mit der angenommenen Farbstoffkonstitution durchaus in Übereinstimmung steht.

Wie erklärt sich nun die Friedelsche Reaktion? Was zunächst die Zusammensetzung des Farbstoffs anbetrifft, so wurde gefunden, daß das Chlorid (mit dem Friedel gearbeitet hat) sehr schwer verbrennlich ist und auch erst nach häufigem Umkrystallisieren aus Alkohol aschefrei zu erhalten ist. Auch wir hatten daher anfangs immer zu niedrige Zahlen bei den

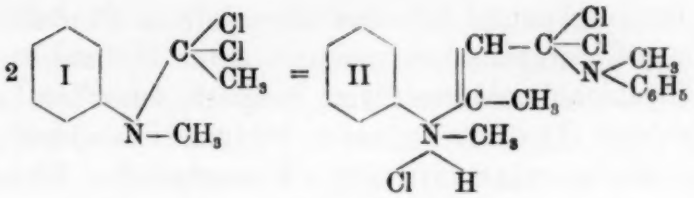
[1]) Ber. **45**, 1404 (1912).

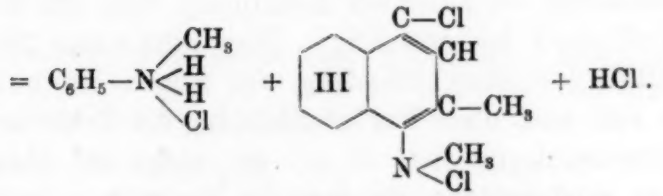
Kohlenstoffwerten des Chlorids, sofort aber genaue, als wir das Jodid, Pikrat und Platinchlorwasserstoffsalz analysierten, die viel schwerer löslich und daher leichter zu reinigen sind. Wie ferner gefunden wurde, verläuft der Farbstoffprozeß aus Methylacetanilid in zwei Phasen. Zunächst vollzieht sich eine Chinolinsynthese, die zum γ-Chlorchinaldinchlormethylat führt.

Wenn man nämlich die rotgelbe, aus Methylacetanilid und Phosphoroxychlorid bei 120° gewonnene Schmelze in Wasser gießt, so enthält diese saure Lösung keine Spur des Isocyaninfarbstoffs, der erst bei der Behandlung mit Soda oder Ammoniak entsteht. Dagegen konnte leicht nachgewiesen werden, daß die saure rotgelbe Lösung, die ein Gemisch verschiedener Salze enthält, in beträchtlichen Mengen γ-Chlorchinaldinchlormethylat enthalten muß. Zum Nachweis dieses wurde zur kalten Lösung zunächst nur wenig Jodkalilösung hinzugesetzt, worauf ein reinweißes, in Tafeln krystallisierendes, jodwasserstoffsaures Salz einer quartären Base auskrystallisierte (vgl. experim. Teil), das mit Soda oder Ammoniak keinen Farbstoff gab, sondern eine ölige Base. Beseitigt man dieses schwer lösliche Jodid und setzt erneut Jodkali hinzu, so fällt nun ein grünlichgelbes Jodid aus, das zunächst noch etwas des weißen Salzes nebst etwas eines roten Farbstoffs enthält und nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schöne gelbe Prismen bildet. Dieses Jodid erwies sich mit dem in der vorigen Abhandlung beschriebenen γ-Chlorchinaldinjodmethylat als identisch. Abgesehen davon, daß beide Präparate denselben Zersetzungspunkt (auch bei der Mischprobe) zeigten, wurde die Identität des Ferneren durch Überführung in das schön krystallisierende γ-Anilido-chinaldinjodmethylat mittels Anilin festgestellt.

Diese merkwürdige Chlorchinaldiniumsynthese kann man sich verschieden zurechtlegen. Wir halten vorläufig folgende Erklärung für wahrscheinlich:

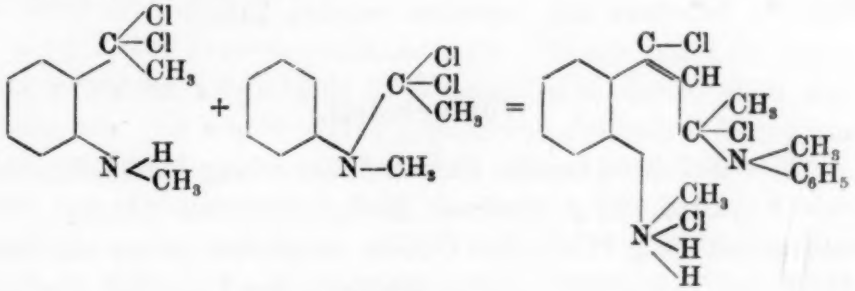
Zunächst wird aus Methylacetanilid und Phosphoroxychlorid das Dichlorid (I) erzeugt, das in zweiter Phase sich mit einem zweiten Molekül zu II kondensiert, dann erfolgt Ringschluß unter Abspaltung von Monomethylanilin:

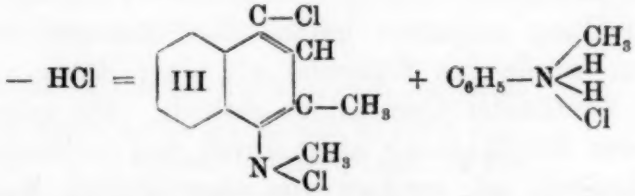




γ-Chlorchinaldiniumchlorid

Möglicherweise könnte auch wie bei der Flavanilinbildung intermediär durch Umlagerung von I ein gechlortes o-Aminoacetophenonderivat entstehen, das mit einem zweiten Mol von I sich kondensiert:





Solange es nicht gelingt, die ersten Phasen der Reaktion durch Auffindung von Zwischenprodukten zu fassen, kann man sich den Reaktionsverlauf verschieden vorstellen, ähnlich wie bei den Chinolinsynthesen von Skraup und Doebner-Miller. Jedenfalls verlangen die obigen Erklärungsversuche die Abspaltung von Monomethylanilin bei der Friedelschen Reaktion, wie schon dieser Forscher gefunden hat. Wir können dies bestätigen, fügen aber bei, daß die von uns gefundene Menge des abgespaltenen Monomethylanilins keineswegs der Theorie entspricht, sondern sehr gering ist. Die Ursache wurde

leicht darin erkannt, daß das abgespaltene Produkt, sowohl mit dem γ-Chlorchinaldiniumchlorid unter Bildung von γ-Methylanilidochinaldinchlormethylat reagiert, besonders aber auf das Dichlorid (I) einwirkt unter Bildung von dimethyliertem Äthenyldiphenylamidin (vgl. Versuchsteil). Durch diese nebeneinander verlaufenden Reaktionen wird die Ausbeute an Farbstoff stark beeinträchtigt. Man erhält aus 100 g Methylacetanilid nur etwa 20—22 g des reinen Farbstoffjodids. Wenn nun auch diese Farbstoffbildung die Reaktion ist, welche am interessantesten ist, so ist sie nicht die Hauptreaktion, denn es wird beinahe die doppelte Menge von dem erwähnten Amidin gebildet, wie sie ja auch nach den alten Untersuchungen von A. W. Hofmann aus dem Jahre 1865 zu erwarten war; hat doch dieser durch Einwirkung von PCl_3 auf Essigsäure und Monomethylanilin offenbar dieselbe Verbindung unter Händen gehabt, wenn dies auch nach den spärlichen Angaben über die Substanz nur vermutet werden kann.

Versuchsteil.

Wir verfuhren bei der Farbstoffdarstellung im wesentlichen nach Friedel, 90 g trocknes Methylacetanilid (Schmp. 101°) wurden mit 60 g $POCl_3$ im Ölbade möglichst genau am Luftkühler auf 115—120° erhitzt, bis nach 6—7 Stunden die Salzsäureentwicklung aufgehört hatte. Um dies gut beobachten zu können, wurde das Kühlrohr mit einer Röhre verbunden, die einige Zentimeter Quecksilber enthielt. Die gelbrote zähe Masse, deren Rotfärbung nicht durch den γ-Chlorisocyaninfarbstoff bedingt ist, sondern von einer kleinen Menge eines Nebenproduktes unbekannter Natur herrührt, erstarrte beim Abkühlen zu einem Brei von rotgelben Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösten. Man löste die Schmelze in 300 ccm Wasser und versetzte nun kalt mit Sodapulver (oder verdünntem Ammoniak) bis zur Aufhörung der Entwicklung von CO_2, worauf sich der Farbstoff in dunkelroten feinen Aggregaten abschied. Die davon abfiltrierte Mutterlauge war noch stark rot gefärbt und schied auf Zusatz von Jodkali das Farbstoffjodid als schwer löslicher braunroter, aus feinen Nädelchen bestehenden Niederschlag (amorph fast schwarz) ab. Höheres Erhitzen bei

der Reaktion steigert die Ausbeute nicht, sondern führt zur Bildung größerer Mengen von Harz und Abspaltung von Chlormethyl. Das Farbstoffchlorid wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei es in metallglänzenden dunkelroten Nadeln gewonnen wurde, die sich leicht in Wasser und in Alkohol lösen.

0,2160 g (bei 108° getr.) gaben 0,5449 g CO_2 und 0,1068 g H_2O.
0,1826 g („ „ „) „ 12,4 ccm N bei 24° und 740 mm.
0,1732 g gaben 0,1302 g AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{20}N_2Cl_2$:		Gefunden:
C	68,9	68,8 %
H	5,2	5,5 „
N	7,3	7,6 „
Cl	18,5	18,6 „ .

Die Substanz besitzt also nicht die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}N_2Cl_2$, wie Friedel annimmt, sondern enthält beträchtlich mehr Kohlenstoff.

Jodid des Isocyaninfarbstoffs. Dieses Jodid ist wegen seiner schweren Löslichkeit in Wasser leicht darzustellen und zu reinigen. Es wurde durch Zusatz von Jodkaliumlösung zur heißen wäßrigen oder alkoholischen Lösung des Chlorids in Form von äußerst feinen dunklen Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer gewonnen. Ein Vergleich dieses Körpers mit dem in voriger Abhandlung erwähnten Farbstoff $C_{22}H_{20}N_2ClJ$ ergab die vollkommene Gleichheit.

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz:

0,1487 g gaben 0,3038 g CO_2 und 0,0617 g H_2O.
0,1643 g „ 19,0 ccm N bei 19° und 740 mm.
0,1685 g „ 0,1351 g AgCl + AgJ.

Berechnet für $C_{22}H_{20}N_2ClJ$:		Gefunden:
C	55,6	55,7 %
H	4,3	4,6 „
N	5,9	6,3 „
JCl	34,2	34,4 „ .

Pikrat des Isocyanins. Das Chlorid wurde in heißem Alkohol von 80% gelöst und mit der berechneten Menge Natriumpikrat in konzentrierter wäßriger Lösung versetzt. Es fiel ein anfangs feiner, amorpher Niederschlag aus, der aber bald krystallin wurde und olivgrüne Nädelchen bildete, die

sich sehr schwer in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Pyridin mit roter Farbe lösen.

0,1240 g (bei 105° getr.) gaben 0,2656 g CO_2 und 0,0507 g H_2O.
0,1632 g („ „ „) „ 17,85 ccm N bei 19° und 740 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{22}N_5O_7Cl$:		Gefunden:
C	58,4	58,4 %
H	3,8	4,5 „
N	12,16	12,4 „ .

Das Pikrat zersetzte sich ziemlich scharf bei 193° zu einer blauschwarzen geschmolzenen Masse. Zum Vergleich wurde das Pikrat auch aus dem von Diepolder und Wölfel (vgl. vorige Abhandlung) erhaltenen Farbstoff hergestellt, wobei sich auch hierbei vollkommene Identität ergab, namentlich war auch hier der Zersetzungspunkt 193°.

Platinchlorwasserstoffsaures Salz. Das Farbstoffchlorid wurde in lauwarmer verdünnter Salzsäure gelöst und die farblose Lösung mit Platinchloridlösung versetzt, es fiel ein schwer löslicher gelblichweißer Niederschlag aus, der anfangs amorph war, sich aber bald in schöne gelbe Kryställchen verwandelte. Das Salz wurde mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Vakuumexsiccator über Ätzkali getrocknet.

0,1970 g gaben 0,2532 g CO_2 und 0,050 g H_2O.
0,1735 g „ 0,0449 g Pt.

Berechnet für $C_{22}H_{21}N_2Cl_7Pt$:		Gefunden:
C	34,9	35,0 %
H	2,8	2,84 „
Pt	25,80	25,88 „ .

Das Salz färbt sich beim längeren Liegen an der Luft, oder beim Erwärmen nach und nach unter Verlust von Salzsäure rot.

Der γ-Chlorisocyaninfarbstoff ist sehr reaktionsfähig, namentlich tauscht sich das in γ-Stellung befindliche Chloratom leicht gegen Aminreste (Anilin, Monomethylanilin usw.) aus, wobei meist sehr schöne rote bis violette krystallisierende Farbstoffe entstehen, die später beschrieben werden sollen.

Oxydation des Farbstoffchlorids. Die wäßrige Lösung des Farbstoffs wurde unter Eiskühlung und Einleiten von Kohlendioxyd mit 3 prozent. Permanganatlösung tropfenweise unter Rühren versetzt, bis der Farbstoff verschwunden war. Dies trat ein, als ziemlich genau 3 Teile Sauerstoff ver-

braucht waren. Dann wurde der ausgeschiedene Braunstein abgesaugt und das gelbe Filtrat mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug hinterließ nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und Entfärben der Lösung durch Tierkohle eine krystalline, schwach gelbliche Masse, die durch Umkrystallisieren aus Benzol–Petroläther in schönen weißen Nadeln vom Schmp. 118° erhalten wurde.

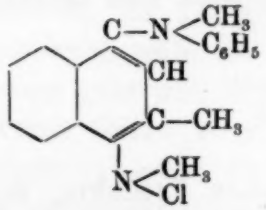
0,1507 g gaben 0,3434 g CO_2 und 0,0579 g H_2O.
0,1486 g „ 9,6 ccm N bei 19° und 731 mm.
0,1437 g „ 0,1070 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_8ONCl$:		Gefunden:
C	62,01	62,2 %
H	4,13	4,3 „
N	7,23	7,5 „
Cl	18,32	18,4 „ .

Die Substanz ist mit dem N-Methyl-γ-Chlorchinolon (γ-Chlormethylpseudocarbostyril) identisch.[1])

Die nach dem Ausäthern verbleibende gelbe Lösung der Oxydationsprodukte wurde beim Eindampfen intensiv blauviolett. Was dabei entsteht, konnte noch nicht festgestellt werden.

Wie schon in der Einleitung bemerkt ist, entsteht als Nebenprodukt der Friedelschen Reaktion auch γ-Methylanilidochinaldiniumchlorid, dessen Bildung sich leicht erklärt durch Einwirkung vom abgespaltenen Methylanilin auf γ-Chlorchinaldiniumchlorid. Dieses Produkt von der Formel



entsteht zwar nur in kleinen Mengen, läßt sich aber in folgender Weise als Jodid oder Pikrat isolieren, während das Chlorid infolge seiner leichten Löslichkeit schwer abzuscheiden ist. Die neutrale Farbstoffmutterlauge wurde zu diesem Zwecke mit Wasser verdünnt und, um die letzten Spuren von Farbstoff

[1]) Ber. 20, 2013 (1887).

zu entfernen, mit etwas Jodkali versetzt. Es schied sich ein dunkles Gemisch ab, das neben dem roten Farbstoff auch schon etwas des Amidinjodids vom Schmp. 187—188° absetzte. Die Mutterlauge hiervon wurde durch Tierkohle möglichst entfärbt und noch heiß mit Natriumpikratlösung versetzt, worauf ein schwer lösliches grüngelbes Pikrat ausfiel, anfangs ölig, später erstarrend. Zur Reinigung wusch man die Verbindung zunächst mehrere Male mit verdünntem Alkohol, worin das mitgefällte Amidinpikrat sich sehr leicht löst, und krystallisierte endlich mehrmals aus 80prozent. Alkohol um, wobei schöne gelbe, grünstichige flache Prismen gewonnen wurden, die sich beim Vergleich mit dem von Diepolder und Wölfel (vgl. vorige Abhandlung) beschriebenen Körper als identisch erwies. Die Substanz beginnt bei 148—150° sich dunkel zu färben, wird dann fast schwarz, fließt bei 160° aber erst zu einer dunklen Flüssigkeit zusammen. Die Lösungen des Pikrats sind grüngelb.

0,2120 g gaben 0,4522 g CO_2 und 0,0791 g H_2O.
0,1927 g „ 14,44 ccm N bei 21° und 740 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{21}N_5O_7$:		Gefunden:
C	58,6	58,2 %
H	4,3	4,17 „
N	14,26	14,4 „ .

Auch das entsprechende Jodid wurde dargestellt und mit dem beschriebenen Körper von D. u. W. verglichen und als identisch befunden. Es zersetzt sich langsam von 215° an, total bei 235—238°.

	Berechnet:	Gefunden:
J	32,5	32,78 %.

Untersuchung der ersten Produkte, die bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf Methylacetanilid entstehen
(Vorstufe des Farbstoffs).

Wie bereits erwähnt, ist die Rohschmelze ein ziemlich kompliziertes Gemisch. Außer Salzsäure, Phosphorsäure enthält sie etwas Monomethylanilin, sowie kleine Mengen einer flüchtigen gechlorten Base (vielleicht γ-Chlorchinaldin), dann als Hauptprodukte γ-Chlorchinaldinchlormethylat (die Mutter-

substanz des Isocyanfarbstoffs) und das Äthenyldiphenyldimethylamidiniumchlorid. Da alle diese Produkte in Wasser leicht löslich sind, machte die Entwirrung derselben anfangs große Schwierigkeiten. Zwar kann man aus der wäßrigen Lösung der Schmelze durch Zusatz von Sublimat, Chlorzink, Perchlorsäure, schwer lösliche Produkte abscheiden, die aber wiederum nur Gemische sind.

Wir verfuhren so: Die aus 100 g Methylacetanilid und 70 g $POCl_3$ durch 7 stündiges Erhitzen auf 120° (Innentemperatur), zuletzt noch kurze Zeit auf 125° erhaltene Rohschmelze, bei der wir beobachteten, daß neben Salzsäure auch etwas Chlormethyl entweicht, wurde mit 500 ccm Wasser zur klaren Lösung gebracht und dann nach dem Erkalten mit 25 g Jodkalilösung nach und nach versetzt. Der zuerst ausfallende gelblichweiße Niederschlag löst sich anfangs wieder auf; nachdem aber die obige Menge Jodkali zugesetzt war, blieb eine Trübung und über Nacht schieden sich 30—40 g nahezu farblose Blättchen ab, die mit Soda oder Ammoniak keinen Farbstoff, sondern eine ölige Base abschieden, die sich mit Äther oder Benzol extrahieren ließ (Amidiniumverbindung). Die Mutterlauge hiervon wurde weiter mit 30 g Jodkali versetzt, worauf sich nach längerem Stehen etwa 40 g eines ziemlich stark gefärbten, etwas harzigen Niederschlags abgeschieden hatten, den man scharf absaugte und auf Ton strich. Die getrocknete Masse wurde nun einige Male mit Aceton ausgekocht, wobei eine Trennung des Amidiniumjodids vom γ-Chlorchinaldiniumjodid leicht zu erreichen ist, da das letztere dabei als gelbe krystalline Masse zurückbleibt, während das erstere zusammen mit Farbstoffen in Lösung geht und aus dieser Lösung nach Behandlung mit Tierkohle leicht rein weiß zu erhalten ist (vgl. später). Das erhaltene gelbe Chinaldiniumsalz (20 g)[1]) wurde nun aus Wasser umkrystallisiert und in schönen gelben Prismen mit grünem Oberflächenglanz gewonnen. Die Krystalle verlieren diesen Glanz beim Trocknen über Schwefelsäure und erscheinen dann graugelb. Im reinen Zustand ist die Sub-

[1]) Die Fällung desselben aus der Rohschmelzlösung mit Jodkalium ist nicht ganz vollkommen, es bleiben immer noch einige Prozente in der Mutterlauge, was leicht an der Farbbildung mit Ammoniak zu erkennen ist.

stanz haltbar, während sie sich im ungereinigten als ziemlich zersetzlich erweist. Erhitzt man sie, so färbt sie sich gegen 200° dunkler und schmilzt bei 212—213° zu einer blauschwarzen voluminösen Masse zusammen. Ein genauer Vergleich mit dem Additionsprodukt von Jodmethyl an γ-Chlorchinaldin (vgl. vorige Abhandlung) ergab Identität. Die wäßrige Lösung ist ein vorzügliches Reagens auf Alkali oder Ammoniak. Papierstreifen mit dem Jodid getränkt, färben sich durch den Ammoniakgehalt der Luft nach und nach schön fuchsinrot unter Bildung des Isocyanfarbstoffs.

Das γ-Chlorchinaldiniumjodid wurde mehrere Tage im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet und ergab folgende Analysenresultate:

0,1921 g gaben 0,2895 g CO_2 und 0,0553 g H_2O.
0,2335 g „ 9,45 ccm N bei 18° und 742 mm.
0,2822 g „ 0,3354 g AgJ + Cl.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NClJ$:		Gefunden:
C	41,32	41,11 %
H	3,44	3,22 „
N	4,39	4,63 „
J + Cl	50,84	51,04 „ .

Zur weiteren Identifizierung wurde das Jodid in das charakteristische γ-Anilidochinaldinjodmethylat übergeführt. Dies geschieht leicht, indem man das Jodid mit $1^1/_2$ Teilen Anilin übergießt und etwas Eisessig zusetzt, wobei starke Erwärmung stattfindet und die Reaktion rasch zu Ende kommt.

Es schied sich ein rotgelbes krystallines Produkt ab, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Eisessig schöne hellgelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 255—256° ergab (D. und W. geben 255° an).

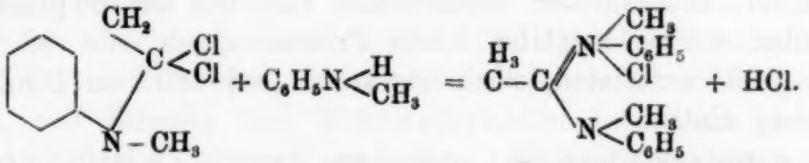
0,1776 g (bei 105° getr.) gaben 0,3538 g CO_2 und 0,076 g H_2O.
0,1533 g gaben 10,1 ccm N bei 19° und 741 mm.
0,1798 g „ 0,1138 g AgJ.

Berechnet für $C_{17}H_{17}N_2J$:		Gefunden:
C	54,25	54,3 %
H	4,52	4,8 „
N	7,45	7,5 „
J	33,78	34,2 „ .

Nebenprodukte. Die wie oben geschildert behandelte Rohschmelze wurde nach Abscheidung der Jodide mit Natronlauge alkalisch gemacht, wobei sich ein ölig-harziges Gemisch abschied, das mit Wasserdampf ein helles Öl ergab, während beträchtliche Mengen dunklen Harzes zurückblieben. Das durch Wasserdampf abgetriebene Öl wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther verjagt. Es blieben etwa 6—8 g eines Ölgemisches zurück, das destilliert wurde. Hierbei gingen 2 ccm zwischen 190—195° über und erwiesen sich als Monomethylanilin, was durch Überführung in die Acetylverbindung sowie durch die Nitrosaminreaktion erkannt wurde, der übrige Teil destillierte unscharf zwischen 220—290° und war chlorhaltig (vielleicht γ-Chlorchinaldin enthaltend). Die Menge war zu gering, um dies zu entscheiden, jedoch hätte dessen Entstehung nichts Auffälliges, da sie durch Abspaltung von Chlormethyl aus dem γ-Chlorchinaldiniumchlorid entstanden sein könnte.

Äthenyldiphenyldimethylamidiniumjodid.

Die geringe Menge von Methylanilin, welche bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Methylacetanilid nach Friedel entsteht, während nach dessen Arbeiten sich aus 2 Mol des Anilids 1 Mol Monomethylanilin bilden sollte, erklärt sich leicht aus der Auffindung der Amidiniumverbindung. Das bei der Reaktion abgespaltene Methylanilin reagiert eben in normaler Weise mit dem in erster Phase der Reaktion entstandenen Dichlorid.



Äthenyldiphenyldimethylamidiniumchlorid

Dieses in Wasser sehr leicht lösliche Chlorid läßt sich wie früher erwähnt, durch Umsetzen mit Jodkali in das in kaltem Wasser schwer lösliche, sehr charakteristische Jodid vom Schmp. 187—188° überführen, von dem wir aus 100 g Monomethylacetanilid 40—45 g erhielten. Durch seine Löslichkeit in Aceton

läßt es sich leicht vom gebildeten γ-Chlorchinaldiniumjodid trennen, wie schon bemerkt. Es schmilzt bei Gegenwart von Wasser beim Erhitzen zu einem Öl zusammen; bevor es sich auflöst, scheidet es sich auch aus stark konzentrierten wäßrigen Lösungen oft zunächst ölig ab und wird dann langsam fest, was auf Hydratbildung deutet. An der Luft oder im Exsiccator wird es aber trocken und schmilzt dann erst bei 187° bis 188°.

0,2123 g (bei 105° getrocknet) gaben 0,1351 g AgJ.

Berechnet für $C_{16}H_{19}N_2J$:		Gefunden:
J	34,69	34,4 % .

Pikrat. Dieses wurde durch Umsatz des in heißem Wasser gelösten Jodids mit Natriumpikratlösung als schwer lösliches krystallines, gelbes Pulver gewonnen. Aus verdünntem Alkohol bildet es kleine derbe Krystalle.

0,1414 g (bei 105° getr.) gaben 0,2928 g CO_2 und 0,0617 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{22}N_5O_2$:		Gefunden:
C	56,56	56,49 %
H	4,53	4,88 „ .

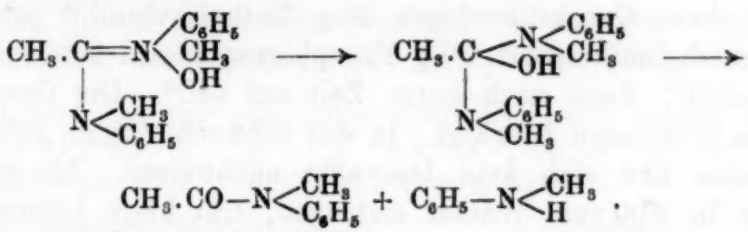
Platinchlorwasserstoffsaures Salz. Dieses Salz wurde aus der Base gewonnen. Letztere entsteht leicht, wenn man die kalte wäßrige Lösung des Jodids mit Soda, Ammoniak oder Natronlauge versetzt, als Öl, das sofort mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung, mit Kaliumcarbonat getrocknet, hinterließ die Base als helles Öl, das wir bis jetzt noch nicht zum Erstarren bringen konnten. Versetzte man die Lösung der Base mit Platinchlorid, so fiel ein schwer löslicher, rötlichgelber Niederschlag aus, der aus 50prozent. Alkohol schöne rotgelbe, kurze Prismen ergab, die sich bei etwa 195° zersetzten, nachdem schon von 180° an Dunkelfärbung eintrat.

0,1704 g (bei 105° getr.) gaben 0,2692 g CO_2 und 0,0658 g H_2O.
0,2384 g gaben 0,0522 g Pt.

Berechnet für $C_{32}H_{38}N_4Cl_6Pt$:		Gefunden:
C	43,3	43,1 %
H	4,26	4,32 „
Pt	22,0	21,9 „ .

Was nun die obenerwähnte Base anbetrifft, die sich in Äther löst, so ist sie keine echte Ammoniumbase, sondern eine

Pseudobase; sie zersetzt sich beim Erhitzen. Beim Versuch, sie unter gewöhnlichem Druck zu destillieren, gingen von 8 g etwa 2 ccm von 190—210° über, die sich als Monomethylanilin erwiesen, etwa ebensoviel destillierte von 240—280° als dickes Öl über, das nach längerem Stehen zu großen farblosen Tafeln erstarrte, die bei 101° schmolzen und sich als Acetmonomethylanilin erwiesen, der Rest ging über 300° über und war eine stark dunkelgefärbte, zähe Masse, aus der nichts Einheitliches zu gewinnen war.[1]) Der Zerfall in Monomethylanilin und Monomethylacetanilid dürfte in folgender Weise zu formulieren sein:



Dieser Zerfall der ätherlöslichen Base dürfte wohl auch die Ursache sein, daß Friedel erhebliche Mengen Monomethylanilin bei seiner Reaktion gefunden hat, denn wenn man, wie dieser Forscher, die Mutterlauge des abgeschiedenen Farbstoffs direkt mit Natronlauge alkalisch macht und nun mit Äther extrahiert, so geht die obige Base in Lösung und spaltet sich bei der Destillation. Die Hauptprodukte der Friedelschen Reaktion sind also nach unseren Untersuchungen das beschriebene Amidiniumchlorid, sowie der Isocyaninfarbstoff. Da zur Bildung des letzteren ein Chinolinringschluß nötig ist, der einen größeren Aufwand von Energie bedarf als die Amidinbildung, so ist es begreiflich, daß A. W. Hofmann keine Spur des Farbstoffs erhielt. Hofmann ließ die Einwirkung von PCl_3 auf Eisessig und Monomethylanilin bei einem großen Überschuß des letzteren verlaufen. Beim Nacharbeiten der Versuche von A. W. Hofmann ließen wir nach dessen Vorschrift 5 g Eisessig, 15 g Monomethylanilin mit 10 g PCl_3 reagieren, indem wir das Gemisch zunächst auf 120° am Rückfluß erhitzten und später die Temperatur auf 160° steigerten.

[1]) Wir werden den Versuch bei niederem Druck demnächst wiederholen.

Das Erhitzen dauerte 2 Stunden. Die Rohschmelze bildete eine stark braun gefärbte Masse, die wir mit 150 ccm Wasser behandelten, wodurch beträchtliche Mengen brauner Harze ungelöst blieben; das Filtrat hiervon wurde längere Zeit mit Tierkohle gekocht und nun mit 20 g Jodkali versetzt. Nach längerem Stehen hatten sich etwa 6 g des charakteristischen Jodids vom Schmp. 187° abgeschieden, während sich keine Spur des Isocyaninfarbstoffs nachweisen ließ. Es war daher zu erwarten, daß, wenn man beim Friedelschen Ansatz Monomethylanilin von vornherein zusetzte, ebenfalls kein Isocyanin entstehen würde. Dies ist der Fall. Wir erhitzten im Ölbade unter etwas Quecksilberdruck 30 g Methylacetanilid mit 30 g Monomethylanilin und 20 g Phosphoroxychlorid zunächst auf 120—125°, dann noch kurze Zeit auf 140°. Die Operation war in 2 Stunden beendigt. In der schwach rotgelb gefärbten Schmelze ließ sich kein Isocyanin nachweisen. Als wir die Masse in 600 ccm Wasser eintrugen, trat klare Lösung ein. Es wurde nun mit Tierkohle vollkommen entfärbt und mit Jodkali versetzt, worauf sich das Jodid in prachtvollen weißen Blättchen oder Tafeln in einer Ausbeute von 80 % der Theorie abschied.

So läßt sich also das Äthenyldiphenyldimethylamidiniumjodid sehr bequem darstellen. Wir bemerken noch, daß bei diesen Arbeiten das Phosphoroxychlorid dem Phosphortrichlorid entschieden vorzuziehen ist.

Einwirkung von $POCl_3$ auf Äthylacetanilid. 40 g reines, gut getrocknetes Äthylacetanilid (Schmp. 54°) wurden mit 22 g $POCl_3$ in einem Ölbade, das auf 125—130° erhitzt wurde, so lange in einem Kolben mit Rückflußkühler (Steigrohr) erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung aufhörte. Wenn der Kolbeninhalt zähflüssig und braunrot geworden war, goß man in etwa 120 ccm kochsalzhaltiges Wasser, wobei sich alles löste und fügte nun zu der kalten Lösung gepulvertes Natriumcarbonat bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung. Es bilden sich zwei Schichten, eine obere ölige mit dem Farbstoff und eine untere wäßrige, die die anorganischen Salze und Nebenprodukte enthält. Man entfernt letztere Schicht mit einer Pipette, wäscht das rote Öl mit heißem Benzol, saugt die nun festgewordene, bronzeglänzende Masse scharf ab, wäscht

auf dem Filter mit Benzol nach, nimmt den Rückstand in wenig heißem Wasser auf und läßt längere Zeit (24 Stunden) stehen, damit der ausgeschiedene Farbstoff gut filtrierbar wird. Es wurde noch einige Male aus heißem Wasser umkrystallisiert und bildet je nach dem Grade der Verteilung entweder goldglänzende oder bronzeglänzende feine Nadeln, die sich in Wasser mit rotvioletter Farbe lösen, die auf Zusatz von Säuren unter Bildung des neutralen Salzes verschwindet. Der Farbstoff ist leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, unlöslich in Benzol und Äther. Beim Erhitzen zersetzt er sich bei 185°. Was die Ausbeute anbetrifft, so beträgt diese etwa 25 % des Äthylacetanilids und ist demnach besser als die Ausbeute des Farbstoffs aus Methylacetanilid.

0,1449 g (bei 105° getr.) gaben 0,3686 g CO_2 und 0,0759 g H_2O.
0,1371 g („ „ „) „ 8,2 ccm N bei 13° und 734 mm.
0,2226 g („ „ „) „ 0,1546 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{24}N_2Cl_2$:		Gefunden:
C	70,08	69,4 %
H	5,84	5,9 „
N	6,81	6,9 „
Cl	17,27	17,3 „

Jodid. 2 g des reinen Chlorids wurden in 120 ccm heißem, 20 prozent. Alkohol gelöst und tropfenweise mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung (0,8 g KJ enthaltend) versetzt, wobei sich das schwer lösliche Jodid sofort in grünschillernden Blättchen abscheidet. Dies wurde mit warmem Wasser ausgewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt unter Zersetzung bei etwa 270°, nachdem schon vorher Sinterung eingetreten ist.

0,1806 g (bei 105° getr.) gaben 0,3791 g CO_2 und 0,0844 g H_2O.
0,1843 g („ „ „) „ 9,4 ccm N bei 15,5° und 725 mm.
0,2141 g („ „ „) „ 0,1624 g AgCl + AgJ.

Berechnet für $C_{24}H_{24}N_2ClJ$:		Gefunden:
C	57,32	57,26 %
H	4,80	5,23 „
N	5,57	5,75 „
Cl + J	32,32	32,57 „ .

Wenn man bei der Fällung des Jodids einen Überschuß von Jodkalium anwendet, dann längere Zeit kocht und nun

stehen läßt, so erhält man über dem Niederschlag des Jodids eine blaue Lösung, aus der sich bald rote Tafeln abscheiden. Dieser Körper wurde noch nicht untersucht.

Pikrat. Setzt man zu einer heißen Lösung des Chlorids in Alkohol die berechnete Menge Natriumpikrats in Wasser hinzu, so fällt ein sehr schwer lösliches Pikrat als braunrotes krystallines Pulver aus, das selbst in siedendem Alkohol nur wenig löslich ist. Es wurde mit heißem Wasser gut ausgewaschen und aus verdünntem Pyridin umkrystallisiert, wobei schöne grün glänzende Nadeln gewonnen wurden, die sich bei 210° unter Schmelzen zersetzen.

0,1573 g (bei 105° getr.) gaben 0,3439 g CO_2 und 0,0659 g H_2O.
0,0983 g („ „ „) „ 10,25 ccm N bei 18° und 745 mm.
0,2173 g („ „ „) „ 0,0523 g AgCl.

Berechnet für $C_{30}H_{26}N_5O_7Cl$:		Gefunden:
C	59,66	59,64 %.
H	4,31	4,68 „
N	11,60	12,00 „
Cl	5,87	5,95 „ .

Chloroplatinat. Die lauwarme Lösung des Chlorids in verdünnter Salzsäure wurde mit der berechneten Menge (1 Mol) Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Es fiel ein gelblicher amorpher Niederschlag, der sich nach und nach in ein rotgelbes krystallines Pulver verwandelte, das mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und über Ätzkali im Exsiccator getrocknet wurde. Das Salz färbt sich beim Erhitzen auf 240° dunkel, bei 260° schwarzblau, ist aber bei 300° noch nicht geschmolzen.

0,1217 g gaben 0,0304 g Pt.

Berechnet für $C_{24}H_{28}N_2Cl_7Pt$:		Gefunden:
Pt	24,90	24,98 %.

Oxydation des Farbstoffchlorids. Dieser Prozeß wurde genau so durchgeführt, wie bei der Oxydation des aus Methylacetanilid erhaltenen Farbstoffs. Die ätherische Lösung hinterließ ein gelbes Öl, das beim Reiben und Abkühlen zu tafelförmigen Krystallen erstarrte. Nach dem Abpressen auf einem Tonteller und Umkrystallisieren aus Petroläther wurden weiße derbe, zu Gruppen vereinigte Prismen vom Schmp. 64,5° gewonnen. Die Substanz ist N-Äthyl-γ-chlorchinolin.

0,1483 g (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet) gaben 0,3464 g CO_2 und 0,0569 g H_2O.

0,1248 g gaben 7,65 ccm N bei 17° und 739 mm.

0,2277 g „ 0,1572 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{10}ONCl$:		Gefunden:
C	63,62	63,72 %
H	4,82	4,3 „
N	6,75	7,00 „
Cl	17,10	17,08 „ .

Die bei diesem Prozeß sich bildenden Nebenprodukte werden noch untersucht. Bemerkenswert ist, daß das Isocyanin aus Äthylacetanilid nur etwas blaustichiger ist als der Farbstoff aus Methylacetanilid.

Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Erlangen, im Oktober 1924.

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Über die Kondensation von Oxy- und Methoxychinaldinen sowie α-Oxylepidin mit aromatischen Aldehyden.

Von

J. Tröger und **E. Dunker.**

(Eingegangen am 10. November 1924.)

Durch die Mitteilungen von E. Späth und O. Brunner[1]) und E. Späth und H. Eberstaller[2]) ist der experimentelle Beweis geliefert worden, daß sich die beiden Hauptalkaloide der Angosturarinde, das Cusparin und Galipin, leicht synthetisch aufbauen lassen, wenn man die Kondensationsprodukte des γ-Methoxychinaldins (2-Methyl-4-methoxychinolin) mit Piperonal bzw. Veratrumaldehyd mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff behandelt. Da wir uns, anschließend an die früheren Untersuchungen des einen von uns über Angosturaalkaloide, seit längerer Zeit mit der Synthese des Galipins bzw. eines Isomeren desselben befaßt haben und infolge eines ganz außergewöhnlichen Mißgeschickes bei diesen unseren Arbeiten, die von vornherein auf etwas zu breiter Basis aufgebaut waren, erst ziemlich spät nach vielen Abwegen wieder auf die richtige Fährte kamen, so ist inzwischen das Ziel, das wir uns gesteckt, von Späth und seinen Mitarbeitern erreicht worden und hat zur Synthese der beiden genannten Alkaloide geführt. Unsere Versuchsreihen, die vorwiegend im Herbst des Jahres 1923 unter den denkbar schlechtesten wirtschaftlichen Verhältnissen ausgeführt wurden und nach dem Eintritt stabilerer Verhältnisse durch eine längere Erkrankung des einen von uns unterbrochen werden mußten, sind daher als noch nicht definitiv

[1]) Ber. 57, 1243 (1924). [2]) Daselbst S. 1687.

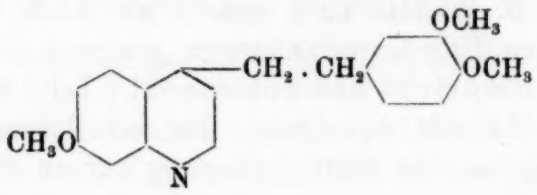
abgeschlossen zu betrachten; die Veröffentlichung in dieser unvollendeten Form ist nur durch die oben genannten Mitteilungen veranlaßt worden.

Der Gedanke, welcher unseren vor etwa 2 Jahren begonnenen Versuchen zugrunde lag, war durch das Experiment zu ermitteln, ob die Hydrierung eines aus Protocatechualdehyd oder Vanillin und Methoxychinaldin- bzw. -lepidin entstehenden Kondensationsproduktes und die daran anschließende Methylierung zum Galipin oder einem Isomeren desselben führe. Als Reduktionsmittel war ursprünglich HJ vorgesehen, da mittels dieses Reagenses es wiederholt gelungen ist, eine Dihydroverbindung bei einer Brücke —CH=CH— zu erhalten. So haben z. B. W. Dierig[1]) sowohl als auch H. Freund[2]) aus Stilbazolen Dihydroverbindungen gewinnen können, indem sie die von Limpricht und Schwanert[3]) beim Stilben zuerst angewandte Methode benutzten. Da bei Anwendung dieses Reduktionsmittels eine Entmethylierung nur zu wahrscheinlich war, haben wir unser Augenmerk auf andere Reduktionsmittel gerichtet. Das Ladenburgsche Reduktionsmittel (Na in absolutem Alkohol) hat da, wo wir es anwandten, wiewohl es sonst immer sehr weitgehend hydriert, überhaupt nicht reagiert. Versuchsreihen, die mit anderen Stilbazolen als den in dieser Arbeit beschriebenen von dem einen von uns ausgeführt wurden und bei denen Zinn und Salzsäure als Reduktionsmittel angewandt wurde, ließen erkennen, daß nicht bloß die Doppelbindung des Stilbazols 2 H-Atome, sondern der Pyridinkern des Chinolinderivats noch weitere 4 H-Atome aufnimmt. Schließlich ist an einem Vertreter der in dieser Arbeit beschriebenen Stilbazole das bekannte Reduktionsverfahren mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff geprüft worden, doch scheint auch hier die Reduktion nicht so glatt zu verlaufen, da sehr bald ein Stillstand eintritt, der auf eine Vergiftung des Katalysators zurückzuführen sein muß. Anfangs glaubten wir in der Salzsäure, die von dem angewandten Chlorhydrate stammte, das Katalysatorgift erblicken zu müssen. Dies scheint aber nicht zuzutreffen, da auch das freie Stilbazol mit Palladiumtierkohle,

[1]) Ber. **35**, 2774 (1902).
[2]) Ber. **39**, 2833 (1906).
[3]) Ann. Chem. **145**, 334 (1868).

die HCl-frei war, keine raschere Wasserstoffaufnahme erkennen ließ. Unsere Reduktionsversuche sind daher über das orientierende Stadium nicht hinausgekommen. Daß es aber möglich ist, auf dem letzterwähnten Wege zum Ziele zu kommen, haben die inzwischen publizierten Arbeiten von E. Späth und seinen Mitarbeitern gelehrt.

In einer gemeinsam mit W. Kroseberg[1]) ausgeführten Untersuchung über die Angosturaalkaloide hat der eine von uns die Abbauprodukte des Galipins beschrieben und auf Grund der beim oxydativen Abbau erhaltenen Spaltstücke, einer Methoxychinolincarbonsäure und der Veratrumsäure, für die Konstitution des Galipins die nachstehende Formel



angenommen. In dieser Formel war die Stellung der OCH_3-Gruppe und der $CH_2.CH_2$-Brücke noch unbewiesen. Daß die OCH_3-Gruppe im Chinolinkern an einer Stelle stehen mußte, wo sie abwandern und zur Bildung eines N-Methylchinolonderivats führen konnte, war Bedingung, da durch die Untersuchungen von J. Tröger und W. Beck[2]) als auch von J. Tröger und K. Bönicke[3]) eine solche Methylwanderung vom O zum N bewiesen und durch die letztgenannte Mitteilung der Beweis erbracht war, daß Galipin und Cusparin die eine im Chinolinkern befindliche OCH_3-Gruppe an derselben Stelle enthalten müssen. Unser Gefühl sagte uns wohl, daß wir die Stelle des OCH_3 in dem Pyridinring zu suchen haben würden. Wenn wir trotz alledem auch in unseren Versuchsreihen Methoxymethylchinolinderivate mit (OCH_3) im Benzolkern untersuchten, so bot hierzu eine Beobachtung von J. Tröger und O. Müller[4]) Veranlassung, nach der Galipin bei dem oxydativen Abbau mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure neben

[1]) Arch. Pharm. **250**, 494 (1912).
[2]) Arch. Pharm. **251**, 246 (1913).
[3]) Arch. Pharm. **258**, 250 (1920).
[4]) Apoth.-Zeitg. **24**, 678 (1909) und Arch. Pharm. **248**, 1 (1910).

Veratrumsäure eine zweite Säure ergeben hatte, in der genannte Autoren die Anissäure zu vermuten glaubten. Diese Säure hätte sich aber nur bilden können, wenn OCH_3 im Benzolkern und nicht im Pyridinkern des Chinolinringes sich befindet. Es ist in der vorliegenden Arbeit nur das o-Methoxychinaldin in seinem Verhalten gegen Aldehyde studiert worden und es ist in dieser Reihe gelungen, zu Kondensationsprodukten zu gelangen, die zur Salzbildung befähigt sind, eine Erscheinung, die wir nur noch bei den Kondensationsprodukten des γ-Methoxychinaldins feststellen konnten. Befindet sich OH bzw. OCH_3 in α- oder β-Stellung des Pyridinringes, so sind die mit den Aldehyden gewonnenen Produkte zur Salzbildung nicht mehr befähigt, es bleibt also bloß für das OCH_3 noch die Wahl zwischen γ-Stellung oder o-, m-, p-, ana-Stellung des Benzolkerns. In der oben angeführten mutmaßlichen Formel für Galipin war nicht nur die Stellung der OCH_3-Gruppe fraglich, sondern auch die Stelle, wo die Brücke $—CH_2—CH_2—$ angreift, unbewiesen. Es sind deshalb unsere Versuchsreihen sowohl auf Lepidin- als auch auf Chinaldinderivate ausgedehnt worden. Ob das Galipin eine derartige Brücke $—CH_2—CH_2—$ enthielte, schien uns mehr als zweifelhaft, da unseres Wissens bisher kein Alkaloid mit einer solchen Brücke bekannt geworden ist und wir in unseren eigenen Zweifeln von seiten eines Kollegen bestärkt wurden. Daß tatsächlich Galipin sowohl wie Cusparin die von dem einen von uns früher angenommene Brücke aufweisen, ist durch die sehr elegante Synthese der beiden Alkaloide von E. Späth und Mitarbeitern bewiesen. Was uns die praktische Durchführung unserer ursprünglichen Idee so außerordentlich erschwert hat, ist der Umstand, daß wir ausgerechnet mit α-Methoxylepidin unsere Versuchsreihen und nicht mit dem γ-Methoxychinaldin begannen. Letztere Base gibt mit Aldehyden zur Salzbildung befähigte Reaktionsprodukte, während wir bei der erstgenannten Base nach zahlreichen Kondensationsversuchen die unliebsame Entdeckung machen sollten, daß die Methoxybase durch den Aldehyd entmethyliert wird. Da der Weg von der Oxy- zur Methoxybase über die chlorierte Base geht, so glaubten wir uns diesen umständlichen Weg ersparen und durch nachträgliches Methylieren das Versäumte nachholen zu können und

dabei gerieten wir auf eine falsche Fährte. Nicht methylierte Oxychinaldinderivate oder nicht methylierte Oxyaldehyde zur Kondensation zu verwenden, erschwert diese Aufgabe oder macht sie unmöglich. Während es E. Späth und O. Brunner (a. a. O.) gelungen ist, das γ-Methoxychinaldin mit Piperonal zur Dehydroverbindung des Cusparins zu kondensieren, ist uns mit γ-Oxychinaldin und Piperonal eine Kondensation nicht geglückt. Aber auch das freie Hydroxyl im Aldehyd erschwert das Arbeiten, so daß wir, als die Kondensation mit Protocatechualdehyd und mit Vanillin Schwierigkeiten bot, unsere Versuchsreihen zunächst auf einfachere und vor allem in der Inflationszeit leichter zu beschaffende Aldehyde (Benz-, Salicyl-, Anisaldehyd) ausdehnten. Am Salicylaldehyd kann man den Einfluß der freien OH-Gruppe auf die Beschaffenheit des Kondensationsproduktes recht deutlich wahrnehmen, da es in keiner unserer Versuchsreihen gelang, krystallinische Basen oder Derivate derselben zu erhalten.

Experimenteller Teil.

Kondensationsversuche des α-Methoxylepidins mit aromatischen Aldehyden führten zu einer Entmethylierung der Base. Letztere wurde aus α-Oxylepidin (siehe unten) über das α-Chlorlepidin durch Umsetzung mit Natriummethylat als ein bei 275—276° siedendes Öl[1]) erhalten. Diese Versuchsreihe war die erste, die in Angriff genommen wurde, sie hat einen großen Aufwand von Zeit und kostbarem Material erfordert, bis schließlich an Hand von zahlreichem Analysenmaterial, auf dessen Einzelheiten hier verzichtet werden mag, die recht bedauerliche Beobachtung gemacht werden mußte, daß eine Kondensation mit dieser Methoxylverbindung deshalb nicht möglich ist, weil bei den zur Umsetzung nötigen Versuchsbedingungen eine mehr oder weniger vollständige Entmethylierung eintritt. Die Kondensationsversuche erstreckten sich hauptsächlich auf Vanillin und Anisaldehyd, die Analysen von Platinsalzen ließen aber bald die Vermutung aufkommen, daß es sich trotz verschiedener Aldehyde um das gleiche Reaktionsprodukt in den

[1]) L. Knorr, Ann. Chem. **236**, 100 (1886).

Versuchsreihen handeln müsse, was schließlich durch die einwandfreie Isolierung des α-Oxylepidins (Schmp. 222°) bestätigt wurde. Scheinbar sind die Bedingungen zu einer Kondensation dieses α-Oxylepidins mit den benutzten Aldehyden nicht die günstigen gewesen, denn sonst hätten wir zu den nachstehend beschriebenen Kondensationsprodukten gelangen müssen, was aber nicht der Fall war. Zunächst wurde die Entmethylierung dem bei der Kondensation verwendeten Chlorzink zugeschrieben, da ja $AlCl_3$ bekanntlich entmethylierend wirken kann. Ein Versuch, bei dem α-Methoxylepidin mit Anisaldehyd ohne $ZnCl_2$ im Rohr unter den gleichen Bedingungen wie in der eigentlichen Versuchsreihe erhitzt wurde, lieferte aber gleichfalls α-Oxylepidin, während solches beim bloßen Erhitzen der Methoxyverbindung im Rohr ohne Aldehydzusatz nicht auftrat. Als Erhitzungstemperatur kam in der Regel 160—170° in Betracht. Da somit die Entmethylierung erkannt, haben wir direkt eine Kondensation mit dem α-Oxylepidin versucht.

Kondensationen des α-Oxylepidins mit aromatischen Aldehyden.

Die mit Benz-, Salicyl-, Anisaldehyd und Vanillin erhaltenen Reaktionsprodukte konnten nur in amorphem Zustande erhalten werden, sind auch nicht zur Bildung krystallisierter Salze oder Doppelsalze befähigt. Das α-Oxylepidin oder γ-Methylcarbostyril wurde nach Roos[1]) aus dem Anilid der Acetessigsäure bereitet, zum Erhitzen diente bei Bereitung dieses Anilides das Pfungst-Rohr, die Erhitzungszeit 3 Stunden (Roos 3—4 Stunden), Temperatur 120° (Roos 120—140°). Die von uns gewählte niedere Grenze ließ ein Optimum an Ausbeute erreichen. Hinsichtlich der weiteren Verarbeitung des Anilides nach Roos sei noch bemerkt, daß nach Zersetzen des Anilides mit konzentrierter H_2SO_4 ein Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser deshalb zuweilen nicht genügt, weil beim Erkalten die Masse erhärten kann, ehe die Ausfällung mit Natronlauge geschieht. Wir halten es daher für zweckmäßiger, die Wassermenge zu erhöhen, da durch die freiwerdende Wärme ein Festwerden der Reaktions-

[1]) Ber. 21, 624 (1888).

masse vermieden wird. Auch sei bemerkt, daß man unter dem von Roos erwähnten Abkühlen der mit Wasser verdünnten Schwefelsäurelösung höchstens ein Abkühlen auf Zimmertemperatur und nicht tiefer zu verstehen hat. Das unter Berücksichtigung dieser Kautelen leicht zu erhaltende α-Oxylepidin zeigte den vorgeschriebenen Schmp. 222°.

Benzyliden-α-oxylepidin, $(\alpha)(OH)C_9H_5N(CH{:}CHC_6H_5)(\gamma)$, entsteht, wenn äquivalente Mengen von α-Oxylepidin und Benzaldehyd nach Zugabe von wenig Chlorzink im kurzen Rohr 5 Stunden im Ölbad auf 230° erhitzt werden. Nach dieser Zeit war der Inhalt des erkalteten Rohres braun und klebrig, löste sich in Alkohol unter Zurücklassung von anorganischem Zinksalz. Trennt man letzteres durch Filtrieren von der heißen alkoholischen Lösung, so scheidet sich beim Erkalten ein brauner amorpher Körper ab, dessen Menge durch Zusatz von konzentrierter HCl sich vermehrte. Da solche Fällung immer noch zinkhaltig sich erwies, wurde sie mit alkoholischer Salzsäure in Lösung gebracht und das aus dieser Lösung sich abscheidende Produkt so lange umgelöst, bis es zinkfrei sich erwies. Durch schließliches Digerieren mit wäßrigem Ammoniak erhält man das Kondensationsprodukt als ein braunes, bei 130° schmelzendes Pulver. Daß es sich um das gewünschte Produkt handelt, bestätigt die Analyse des zinkfreien getrockneten Präparates.

0,0926 g gaben 0,2800 g CO_2 und 0,0463 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	82,55	82,47 %
H	5,3	5,55 „ .

Im Gegensatz zu dem α-Oxylepidin, das in konzentrierter HCl löslich und ein wohlcharakterisiertes Chlorhydrat bildet, ist das Benzaldehydkondensationsprodukt in HCl nicht löslich, löst sich allerdings in Eisessig. Aus dieser Lösung fällte Überchlorsäure ein amorphes Produkt, in dem es sich um ein Perchlorat handeln könnte.

Gleichfalls zur Bildung wohldefinierter Salze nicht befähigt sind die mit Salicyl-, Anisaldehyd und Vanillin bereiteten Kondensationsprodukte des α-Oxylepidins, die amorphe gelbe bis braune Pulver von hohem Schmelzpunkt bilden.

o-Oxybenzyliden-α-oxylepidin, (o)$(OH)C_6H_4CH:CH.C_9H_5N(OH)(\alpha)$. Als äquivalente Mengen von α-Oxylepidin und Salicylaldehyd unter Zusatz von wenig festem Chlorzink im offenen Kölbchen mit Steigrohr erst auf 180—190°, schließlich bis auf 225° erhitzt wurden, erfolgte bei etwa 170° ein Zusammenschmelzen, am Boden des Kölbchens verblieb unter der rotbraunen geschmolzenen Masse ein fester Anteil, der erst bei Steigerung der Temperatur unter lebhafter Bläschenbildung gelöst wurde, bis schließlich nach 5stündigem Erhitzen auf 225° das Reaktionsprodukt fest geworden war. Um nicht in Reaktion getretenes Ausgangsmaterial zu entfernen, wurde der Inhalt des Kölbchens längere Zeit mit alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade digeriert und der nicht in Lösung gehende Anteil gesammelt. Wird dieser unlösliche Teil mit wäßrigem Ammoniak verrieben und längere Zeit digeriert, so resultiert schließlich das Kondensationsprodukt als ein amorphes gelbes, in Alkohol und Äther unlösliches, in Eisessig schwer lösliches Pulver, das zur Analyse wiederholt mit Alkohol ausgezogen, und dann getrocknet, eine bei 360° noch nicht schmelzende Verbindung darstellt und selbst aus sehr hochsiedenden Lösungsmitteln wie Anilin sich nicht krystallisieren ließ. Daß es sich aber um das gewünschte Produkt handelt, wird durch die Analyse bewiesen.

I. 0,0631 g gaben 0,1793 g CO_2 und 0,0287 g H_2O.
II. 0,0977 g „ 4,25 ccm N bei 17° und 764 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C	77,53	77,49	—	%
H	4,97	5,05	—	„
N	5,32	—	5,14	„

p-Methoxybenzyliden-α-oxylepidin, (p)$(OCH_3)C_6H_4.CH:CH.C_9H_5N(OH)(\alpha)$. Nach mehreren vergeblichen Versuchsreihen, bei denen α-Oxylepidin unverändert zurückerhalten wurde, gelang die Kondensation schließlich durch 5stündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von α-Oxylepidin und Anisaldehyd unter Zusatz von wenig $ZnCl_2$ in einem kurzen Rohr auf 230°. Der nach dem Erkalten fest gewordene Rohrinhalt ging mit viel Alkohol und konzentrierter HCl in Lösung und schied letztere beim Stehen einen braunen, amorphen, aller-

dings stark zinkhaltigen Körper ab. Um diesen vom Zink zu befreien, genügt längeres Digerieren mit wäßrigem Ammoniak allein nicht, sondern man muß durch wiederholtes Lösen in alkoholischer Salzsäure und Digestion des in der Kälte abgeschiedenen Chlorhydrates mit Ammoniak diese Beimengung beseitigen. Statt das Chlorhydrat mit alkoholischer Salzsäure zu bereiten, kann man dasselbe auch durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zur Lösung des Reaktionsproduktes in wenig Eisessig gewinnen und verfährt dann wie oben. Man erhält so das Anisaldehydkondensationsprodukt als leichten, humusartigen amorphen Körper, der beim Reiben elektrisch wird, bei 360° noch nicht schmilzt und wohlcharakterisierte Salze nicht zu bilden vermag. Daß es sich in diesem amorphen Produkte um die gewünschte Verbindung handelt, bestätigt die Analyse.

0,0782 g gaben 0,2228 g CO_2 und 0,0390 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,94	77,51 %
H	5,45	5,54 „ .

Eine Kondensation des α-Oxylepidins mit Protocatechualdehyd führte zu Produkten, bei denen, wie aus der schwarzen Farbe schon ersichtlich, eine tiefergehende Zersetzung einzutreten scheint. Besser, wenn auch sehr schwierig, gestaltete sich die Bereitung eines Vanillinkondensationsproduktes.

3-Methoxy-4-oxybenzyliden-α-oxylepidin, $(OCH_3)(OH)C_6H_3CH{:}CH.C_9H_5N(OH)(\alpha)$. Zu dieser Verbindung gelangt man, wenn man äquimolekulare Mengen von Vanillin und α-Oxylepidin nach dem innigen Verreiben und Zusatz von etwas Chlorzink im Kölbchen mit Steigrohr im Ölbade auf 230—240° erhitzt. Als der feste dunkle Rohrinhalt erst mit Alkohol, dann mit konzentrierter HCl auf dem Wasserbade digeriert wurde, ging relativ wenig in Lösung. Der dunkelbraune Rückstand wurde schließlich nach dem Zerreiben wiederholt mit siedendem Alkohol ausgezogen und der Auszug heiß filtriert. Nach dem Einengen der vereinigten Auszüge resultierte ein schokoladenbrauner amorpher Körper, der nach dem Filtrieren und Trocknen über Schwefelsäure direkt zur Analyse diente. In den meisten organischen Lösungsmitteln

war die Verbindung unlöslich, sie schmilzt sehr hoch und bildet keine krystallisierten Salze.

0,0273 g gaben 0,0737 g CO_2 und 0,0150 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,67	73,62 %
H	5,15	(6,1) „ .

Nachdem alle Kondensationsprodukte sich als nicht basisch oder nur sehr schwach basisch erwiesen hatten und die Verbindungen zu einer weiteren Untersuchung wenig einluden, ist in dieser Reihe von Reduktions- und anschließenden Methylierungsversuchen abgesehen worden, da durch diese Manipulationen der basische Charakter wohl kaum eine derartige Steigerung erfahren dürfte, wie er an der Base Galipin zu beobachten ist. Es durfte daher wenig wahrscheinlich sein, daß wir die Methoxylgruppe beim Galipin in α-Stellung zu suchen haben.

Kondensation des β-Oxychinaldins mit aromatischen Aldehyden.

Alle mit diesem Chinaldin dargestellten Kondensationsprodukte sind amorph und zur Salzbildung nicht oder wenig befähigt. Nur beim Benzaldehydkondensationsprodukt gelang die Darstellung eines amorphen Jodmethylats. β-Oxy- und β-Methoxychinaldin selbst geben gut krystallisierende Jodmethylate, auch Doppelsalze mit ihren Methylammoniumbasen. Hiernach macht es den Eindruck, als wenn durch den Eintritt des Aldehydrestes in die α-ständige Methylgruppe auch hier analog den α-Oxylepidinderivaten der basische Charakter verschwindet oder stark zurückgedrängt wird. Zur Darstellung des β-Oxychinaldins diente die Methode von W. Königs und F. Stockhausen[1]), bei der man o-Amidobenzaldehyd und Chloraceton in wäßrig alkalischer Lösung aufeinander einwirken läßt. Die von V. Kulisch[2]) als β-Oxychinaldin in der Literatur beschriebene Verbindung ist mit dem wirklichen β-Oxychinaldin, das bei 240° sintert und bei 260° schmilzt, nicht identisch. Um die Frage anzuschneiden, ob die Jod-

[1]) Ber. **35**, 2554 (1902).

[2]) Monatsh. f. Chem. **16**, 351 (1895).

methylate des β-Alkoxychinaldins einer analogen Chinaldonumlagerung fähig sind wie das γ-Methoxychinaldin[1]), wurden zunächst die Jodmethylate des β-Oxy-, β-Methoxy- und β-Äthoxychinaldins und das bisher noch nicht bekannte β-Methoxychinaldin dargestellt. Im Falle einer solchen Umlagerung wäre dann für die Stellung des OCH_3 im Pyridinkern beim Galipin die β- und γ-Stelle möglich gewesen, von denen aber die β-Stelle von vornherein eine geringere Wahrscheinlichkeit als die γ-Stelle bot. Ein Versuch, das Jodmethylat des β-Methoxychinaldins direkt darzustellen durch Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl und der für 1 Na berechneten Alkoholatmenge auf β-Oxychinaldin, war praktisch nicht durchführbar.

β-Oxychinaldinjodmethylat, $(\beta)OHC_9H_5(CH_3)N.CH_3J$. Diese gleichfalls bisher noch nicht bekannte Verbindung entsteht glatt beim Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung der Komponenten in einer Druckflasche bei Wasserbadtemperatur (3 Stdn.). Nach vollendeter Umsetzung scheidet sich aus der erkaltenden olivengrünen Lösung das Jodmethylat in Form kleiner, zu Drusen angeordneter Prismen ab. Um dasselbe möglichst vollständig aus der Lösung zu erhalten, dampft man am besten die ganze Reaktionsflüssigkeit nach Zusatz von wenig Wasser ab, engt die wäßrige Lösung bis zur beginnenden Krystallisation ein und reinigt die Verbindung durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle. Man erhält dann schwach gelbliche stumpfe, einseitig zugespitzte Nadeln, die unscharf bei 235—240° schmelzen.

0,1406 g gaben 0,1095 g AgJ.

	Berechnet	Gefunden:
J	42,16	42,10 %.

Methylammoniumbase des β-Oxychinaldins, $(OH)C_9H_5(CH_3)N.CH_3OH$, aus dem oben genannten Jodmethylate mittels AgCl das entsprechende Chlormethylat in analysenreinem Zustande zu isolieren, gelang bisher nicht. Schüttelt man die wäßrige Lösung des Jodmethylates mit Ag_2O, so erkennt man sehr bald an dem Auftreten von gelbem AgJ die Umsetzung

[1]) Ber. 22, 73 (1889).

und man erhält dann meist ein klares farbloses, stark alkalisch reagierendes Filtrat, das die quaternäre Ammoniumbase enthält. Nicht immer war das Filtrat farblos, sondern auch zuweilen ganz dunkel infolge kolloidal gelösten Silbers. Ein Filtrieren oder Abscheidung von AgCl beim Versetzen mit HCl führte nicht zur Klärung, eine solche erfolgte aber, als die salzsaure Lösung etwa 8 Tage gestanden hatte. In diesem Falle hatte sich in der inzwischen geklärten Lösung ein Chlorhydrat in Form langer spitzer Nädelchen abgeschieden, die durch Silberspuren etwas blaugrau gefärbt waren. Das aus diesem Chlorhydrat bereitete, in langen gelben Nadeln krystallisierende Platinsalz ist, wie die Analyse lehrt, das β-Oxychinaldinmethylammoniumsalz der Platinchloridchlorwasserstoffsäure $[(OH)C_9H_5(CH_3)NCH_3]_2PtCl_6 + 3H_2O$.

I. 0,1496 g verloren bei 105° 0,0096 g H_2O.
II. 0,1400 g H_2O-freies Salz gaben 0,0357 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I	II
H_2O	6,77	6,49	— %
für H_2O-freies Pt-Salz	25,81	—	25,5 „ .

β-Methoxychinaldin, $(OCH_3)C_9H_5N(CH_3)$. Nach allerlei Schwierigkeiten gelang die Darstellung dieser Verbindung, allerdings in sehr mäßiger Ausbeute. Erhitzt man β-Oxychinaldin mit Jodmethyl und absolut alkoholischer Kalilauge 4 Stunden im siedenden Wasserbade in einer Druckflasche, so erhält man eine schwarzblau gefärbte Lösung, in der sich tief dunkelblaue Nadeln befanden. Dampft man nun den Flascheninhalt nach weiterem Zusatz von wenig Kalilauge ein, um Alkohol und Jodmethyl zu entfernen und schüttelt die alkalische wäßrige Flüssigkeit mit Äther aus, so kann man schließlich der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure die Base entziehen. Eine Entfärbung der Sulfatlösung durch Erhitzen mit Tierkohle führte nicht zum Ziele. Neutralisiert man nun von neuem und äthert aus, so tritt hierbei eine indigoblaue flockige Abscheidung auf. Die getrennte und mit Chlorcalcium getrocknete Ätherlösung hinterließ nach dem Verdunsten des Äthers ein dunkel gefärbtes Öl, das auch beim längeren Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigte; in Alkohol leicht, in Wasser dagegen sehr schwer löslich sich

erwies. Da auch Destillation kein einheitliches Destillat lieferte, wurde schließlich eine Reinigung durch Wasserdampfdestillation versucht. Hierbei ging ein milchiges Destillat über, das beim Abkühlen lange weiße Nadeln lieferte. Nach dem Abfiltrieren schmolz die feste Verbindung zu einem gelben Öle, das beim längeren Stehen an der Luft zum Teil wieder in derben Prismen krystallisierte. Bei einer schnell zwischen Fließpapier getrockneten Probe wurde der Schmp. 31° ermittelt. Beim Verweilen des krystallinischen Produktes im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure ließ sich Gewichtskonstanz nicht erreichen, so daß von einer Elementaranalyse abgesehen werden mußte. Als dieses im Exsiccator geschmolzene Produkt wieder an die Luft gebracht wurde, krystallisierte es zwar wieder in Prismen unter Gewichtszunahme (wahrscheinlich entsteht ein Hydrat), doch konnte auch nach längerem Verweilen an der Luft keine Gewichtskonstanz erzielt werden. Da somit das β-Methoxychinaldin als solches nicht analysiert werden konnte, wurde die Darstellung und Analyse von Derivaten versucht. Ein Chlorhydrat entsteht z. B., wenn man das geschmolzene β-Methoxychinaldin mit wenig konzentrierter Salzsäure in Berührung bringt oder wenn man HCl-Gas in die ätherische Lösung der Base leitet. Das Salz war aber sehr zerfließlich, zur Analyse demnach nicht geeignet. Ähnlich verhielt sich das Perchlorat, das man durch Zusatz von Überchlorsäure zur ätherischen Lösung der Base in Form feiner weißer Nadeln erhält, die aber an der Luft ohne Abkühlung rasch zerflossen. Von Doppelsalzen konnte ein Platinsalz, ein abnorm zusammengesetztes Zinndoppelsalz gewonnen werden, während $HgCl_2$ keine Fällung mit dem Chlorhydrate lieferte.

Platinsalz des β-Methoxychinaldins, $[(OCH_3)C_9H_5.(CH_3)N]_2H_2PtCl_6 + H_2O$, aus der salzsauren Lösung der Base erhalten und aus heißer verdünnter Salzsäure krystallisiert, bildet es lange gelbe Nadeln.

0,1108 g gaben bei 105° einen Gewichtsverlust von 0,0025 g und 0,1083 g des getrockneten Salzes gaben 0,0280 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
$1H_2O$	2,33	2,25%
für H_2O-freies Pt-Salz	25,81	25,85 „.

Zinndoppelsalz, $[(OCH_3)C_9H_5(CH_3)N]_2H_2SnCl_6$. Zu diesem

Salz der Stannichloridchlorwasserstoffsäure gelangt man, wenn man eine konzentrierte Zinnchlorürlösung zu der salzsauren Lösung des β-Methoxychinaldins gibt. Man erhält sofort eine krystallinische Abscheidung, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure farnblattartige Krystallgebilde liefert. Das Auffallende an diesem Salze ist, daß ein Zinnchlorid- und nicht ein Zinnchlorürdoppelsalz vorliegt, es muß also ein Teil der angewandten Zinnchlorürlösung oder auch alle zu einem Reduktionsprozeß verbraucht sein und dann das hierbei entstandene Zinnchlorid mit noch nicht verändertem β-Methoxychinaldin oder dessen Hydroverbindung sich zu dem erwähnten Doppelsalz umgesetzt haben. Für das Stannisalz spricht nicht bloß die Analyse, sondern vor allem das Ausfallen von gelbem SnS_2 beim Zerlegen des Salzes mit H_2S. Der erwähnte ledergelbe Niederschlag fällt allerdings erst nach längerem Einleiten, Erwärmen und Stehenlassen nieder.

Das Salz scheint Krystallwasser zu enthalten, doch ist die Menge noch fraglich, sie liegt zwischen $2^1/_2$—3 Mol.

0,1270 g Salz verloren bei 105° 0,0086 g = 6,77%.
0,2265 g „ „ „ 105° 0,0138 g = 6,09 „ .
I. 0,1184 g des bei 105° getr. Salzes gaben 0,0260 g SnO_2.
II. 0,2127 g „ „ 105° „ „ „ 0,0474 g SnO_2.
III. 0,1873 g „ „ 105° „ „ „ 0,0420 g SnO_2.

Berechnet auf H_2O-freies Salz:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Sn	17,48	17,30	17,55	17,45%

Wir haben versucht die Frage zu entscheiden, ob in dem analysierten Zinndoppelsalz der Chinaldinkern eine Reduktion durch das Zinnchlorür erfahren hat, indem wir nach Zerlegung des Zinnsalzes durch Schwefelwasserstoff aus dem Filtrate von SnS_2 von neuem ein Platindoppelsalz fällten und der Analyse unterwarfen. Leider sind für ein Platinsalz der nicht hydrierten Base und der Dihydroverbindung die Unterschiede so gering, daß dies auf dem Wege der Analyse nicht ermittelt werden konnte.

0,0776 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0991 g CO_2 und 0,0238 g H_2O und 0,0200 g Pt.

	Berechnet auf das Pt-Salz des β-Methoxychinaldins	der β-Methoxydihydroverb.	Gefunden:
C	34,91	34,73	34,83%
H	3,20	3,71	3,40 „
Pt	25,81	25,68	25,77 „ .

Für eine Tetrahydroverbindung würde im H sich eine größere Differenz ergeben. Für das Krystallwasser ergab sich bei dem analysierten Salze 2,32%, während ein 1 Mol. H_2O enthaltendes Pt-Salz des Methoxychinaldins 2,33% H_2O verlangt und wie weiter oben gezeigt, 2,25% H_2O bei der Analyse lieferte. Es konnte vorläufig daher die eigenartige Erscheinung, daß Zinnchlorür ein Zinnchloriddoppelsalz liefert, noch keine passende Erklärung finden.

Jodmethylat des β-Methoxychinaldins $(OCH_3)C_9H_5.(CH_3)N.CH_3J$. Während die Darstellung des β-Methoxychinaldins im Gegensatz zu der des β-Äthoxychinaldins allerlei Schwierigkeiten bot, gelang die Darstellung des Jodmethylates der Methoxyverbindung verhältnismäßig leicht, wenn sie auch nicht zu einem einheitlichen Reaktionsprodukte, so doch zu einem mechanisch leicht zu trennenden Gemische führte. Erhitzt man das ölige β-Methoxychinaldin mit Jodmethyl und Methylalkohol 3—4 Stunden in einer Druckflasche im siedenden Wasserbade, dampft nach vollendeter Erhitzungszeit die flüchtigen Bestandteile des Flascheninhaltes ab und krystallisiert den Rückstand aus Wasser, so erhält man neben zarten gelben, bei 77° sinternden und bei 84° schmelzenden Nädelchen von geringem Jodgehalte (2—3%) braune derbe, zu Drusen vereinigte Prismen vom Schmp. 196°. Die Abscheidung des hochschmelzenden Produktes tritt meist erst beim längeren Stehen der wäßrigen Lösung ein, es handelt sich hier um das eigentliche Jodmethylat.

I. 0,1213 g des bei 105° getr. Jodmethylates gaben 0,0904 g AgJ.
II. 0,1465 g „ „ 105° „ „ „ 0,1094 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
J	40,29	40,28	40,33 %

β-Äthoxychinaldinjodmethylat, $(OC_2H_5)C_9H_5(CH_3)N.CH_3J + 1\frac{1}{2} H_2O$. Das zur Darstellung dieser Verbindung nötige β-Äthoxychinaldin wurde nach der Vorschrift von Königs und Stockhausen (a. a. O.) bereitet. Es ist leichter als das Methoxychinaldin zu erhalten, bildet lange weiße bei 74° schmelzende Nadeln. Da in der erwähnten Arbeit eine Analyse von dem beschriebenen Produkte nicht angeführt ist, haben wir dessen Analyse ausgeführt.

0,1234 g gaben 0,3484 g CO_2 und 0,0788 g H_2O, entspr. 77,04 % C und 7,14 % H (ber. C = 77,00, H = 6,95).

Aus dieser Base bildet sich das Jodmethylat sehr leicht beim Erhitzen (3 Stunden) mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur. Nach Abdampfen des Jodmethyls und des Methylalkohols gibt der wiederholt aus Wasser umkrystallisierte Rückstand das Jodmethylat in zarten blaßgelben Nadeln vom Schmp. 207°.

I. 0,2978 g gaben bei 105° einen Verlust von 0,0222 g.
II. 0,2311 g der bei 105° getrockn. Substanz gaben 0,1638 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
für $1^1/_2 H_2O$	7,5	7,7	— %
„ H_2O-freie Verb. J	38,34	—	38,31 „ .

Um die Frage zu entscheiden, ob ein β-Alkoxychinaldin zur Chinaldonumlagerung befähigt ist, haben wir, da die Ausbeute an β-Methoxychinaldin bzw. dessen Jodmethylat eine schlechte ist, das β-Äthoxychinaldinjodmethylat zu der Umsetzung mit feuchtem Silberoxyd benutzt. Hierbei wurde die gelbe Lösung des Jodmethylates fast farblos, zeigte stark alkalische Reaktion, ein Zeichen, daß eine Ammoniumbase entstanden war. In dem abfiltrierten Rückstande mußte das durch Umsetzung entstandene Jodsilber enthalten sein, dessen Trennung von einem etwa beigemengten organischen Produkte auf sehr große Schwierigkeiten stieß. Letztere sind durch eine Cyaninbildung vermutlich bedingt, wofür die intensiv gefärbten Lösungen und die Farbe der aus diesen erhaltenen Produkte zu sprechen scheinen. Zur Chinaldonumlagerung scheint daher ein β-Alkoxychinaldin nicht fähig zu sein.

Benzyliden-β-oxychinaldin, $(OH)C_9H_5N(CH{:}CHC_6H_5)$. Als äquivalente Mengen von Benzaldehyd und β-Oxychinaldin nach Zusatz von wenig Chlorzink in einem kurzen Rohr im Ölbade auf 180° erhitzt wurden, verflüssigte sich zunächst die Masse, nach 1 Stunde erfolgte lebhafte Bläschenbildung und schließlich trat Verdickung ein. Nach 6 Stunden wurde das Erhitzen unterbrochen, der Rohrinhalt war nach dem Erkalten fest und bildete ein grünliches Pulver. Löst man dasselbe in heißer alkoholischer Salzsäure, so scheidet diese Lösung beim Stehen ein dunkelbraunes amorphes Produkt ab, das ebenso

wie die aus dem Filtrat mit Ammoniak erhaltene Fällung sich als zinkhaltig erwies. Durch Lösen in Aceton und Fällen des Filtrates mit Wasser gelingt es zu einem zinkfreien, amorphen hellgelben Produkte zu kommen. Eventuelle Reste von nicht in Reaktion getretenem β-Oxychinaldin wurden durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt und der schokoladenbraune Rückstand nach längerem Digerieren mit Ammoniak, Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator zur Analyse verwendet. Als Schmelzpunkt wurde 130° festgestellt, doch tritt schon bei 110° Sintern ein.

0,1344 g gaben 0,4066 g CO_2 und 0,0658 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	82,55	82,51 %
H	5,3	5,44 „ .

Der basische Charakter ist sehr schwach in dieser Verbindung, Chlorhydrat, Platinsalz und Jodmethylat konnten nur in amorphem Zustande erhalten werden.

Jodmethylat, $C_{17}H_{13}NO.CH_3J$, wird in der üblichen Weise bereitet, nach Abdampfen des Lösungsmittels als kaffeebraunes amorphes, in Wasser unlösliches Produkt erhalten. Wiewohl eine Krystallisation nicht gelang, zeigte die Analyse des amorphen Körpers doch den für ein Jodmethylat berechneten Wert.

0,1704 g gaben 0,1028 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	32,63	32,68 % .

o-Oxybenzyliden-β-oxychinaldin, $(OH)C_9H_5N(CH:CHC_6H_4OH(o))$. Erhitzt man β-Oxychinaldin, Salicylaldehyd und Chlorzink analog den früheren Versuchen 6 Stunden im Ölbade auf 180°, so tritt bereits nach 1 Stunde lebhafte Bläschenbildung ein, das Reaktionsprodukt färbt sich dunkelrot und bildet nach vollendetem Erhitzen, Erkalten und Zerreiben ein rotbraunes Pulver. Dieses ist in wäßriger Salzsäure schwer löslich, in Alkohol und Salzsäure leicht löslich, ebenso in verdünnter Natronlauge. Mit Wasser verdünnter Eisessig löst es leichter als reiner Eisessig. Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt in alkoholischer Salzsäure gelöst, das aus dieser Lösung abgeschiedene Produkt (vermutlich ein Chlorhydrat)

erwies sich aber ebenso wie die aus dessen Filtrat mit Ammoniak erhaltene Fällung als noch zinkhaltig. Diese zinkhaltige Base wurde dann in Aceton unter Zugabe weniger Tropfen Alkohol gelöst, die Lösung von weißen, nicht in Lösung gegangenen Anteilen getrennt und die Base aus dem Filtrat durch Wasser als fleischfarbenes amorphes Produkt gefällt. Zur Beseitigung von nicht in Reaktion getretenem β-Oxychinaldin kocht man dann das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure aus, digeriert mit Ammoniak, sammelt, wäscht und trocknet hierauf die Base. Die Analyse bestätigt, daß in diesem bei 220° nach vorherigem Sintern schmelzenden Produkte die gewünschte Verbindung vorliegt.

I. 0,1160 g gaben 0,3294 g CO_2.
II. 0,1130 g „ 0,3210 g CO_2 und 0,0528 g H_2O.
III. 0,1515 g „ 7,25 ccm N bei 20° und 747 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	77,53	77,44	77,47	—	%
H	4,97	—	5,19	—	„
N	5,32	—	—	5,48	„

Auffallend ist an dieser Verbindung die Löslichkeit in wäßrigem Ammoniak, man kann sie daher aus Acetonlösung mit Wasser, nicht aber mit Ammoniak ausfällen.

p-Methoxybenzyliden-β-oxychinaldin, $(OH)C_9H_5N(CH{:}CHC_6H_4OCH_3)$. Beim 5stündigen Erhitzen von Anisaldehyd, β-Oxychinaldin und Chlorzink im Rohr bei 180° im Ölbade wurde ein spröder glasiger Rohrinhalt erhalten von kakaobrauner Farbe. Beim längeren Erhitzen mit viel Alkohol unter Zusatz von wenig konzentrierter Salzsäure geht das Produkt in Lösung, aus der filtrierten erkalteten Lösung scheidet sich ein amorphes Produkt ab, das nach der Digestion mit Ammoniak noch zinkhaltig ist, so daß man das Lösen in alkoholischer Salzsäure und die Digestion des aus dieser Lösung abgeschiedenen Niederschlages mit Ammoniak so oft wiederholen muß, bis man zu einem zinkfreien Körper gelangt ist. Die so gereinigte und schließlich getrocknete Verbindung bildet ein bräunlichgelbes amorphes Pulver vom Schmp. 225°, es ist in alkoholischer Salzsäure und in Eisessig leicht, in wäßriger Salzsäure und in Natronlauge nicht löslich. Fällungen

mit Überchlorsäure, Platinchlorid, Schwefelsäure gaben nur amorphe Produkte.

0,1014 g gaben 0,2890 g CO_2 und 0,0529 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,94	77,73 %
H	5,45	5,79 „ .

Kondensationsversuche mit dem β-Methoxychinaldin sind mit aromatischen Aldehyden deswegen nicht durchgeführt, weil die Gewinnung dieser Base viel Schwierigkeiten bietet und die Versuche eine Chinaldonumlagerung dieser Base über ihr Jodmethylat zu ermöglichen, ergebnislos waren.

Kondensation des γ-Oxychinaldins mit aromatischen Aldehyden. Bei diesen Versuchen sind wir zum ersten Male zu Kondensationsprodukten gelangt, deren basischer Charakter so stark ausgeprägt ist, daß die Darstellung wohlcharakterisierter Salze gelingt. Die Versuchsreihen sind mit Benz-, Salicyl-, Anisaldehyd und Piperonal ausgeführt, haben beim Benzaldehyd ein krystallinisches Produkt, beim Salicyl- und Anisaldehyd aber amorphe Produkte ergeben. Beim Piperonal sind bisher alle Bemühungen, eine Kondensation durchzuführen, gescheitert. Die Erhitzungstemperatur war 190°, es wurde im geschlossenen Rohr sowohl als auch im offenen Rohre, das durch den luftverdünnten Raum eines Quecksilberbarometers abgesperrt war, erhitzt. Durch diesen Apparat, auf dessen nähere Beschreibung hier nicht eingegangen werden soll, hofften wir, die Erhitzungstemperatur herabsetzen zu können. Selbst bei Anwendung dieser Maßregel konnte aus dem fast schwarzen Rohrinhalte nur unverändertes γ-Oxychinaldin wiedergewonnen werden, während das Piperonal scheinbar eine Zersetzung erfahren hat. Es wird also dadurch, daß man statt des γ-Methoxychinaldins das nicht methylierte Produkt verwendet, die Reaktion erschwert bzw. ganz aufgehoben. Das mit Benzaldehyd gewonnene Stilbazol ist krystallinisch und bildet krystallinische Salze, beim Salicylaldehyd ist das Stilbazol amorph, ebenso die Derivate; beim Anisaldehyd ist das Stilbazol amorph, sein Perchlorat aber krystallinisch, während von dem mit Anisaldehyd ohne Chlorzink erhaltenen Alkin alle Salze und die Base selbst amorph sind.

Das γ-Oxychinaldin wurde nach der Vorschrift von M. Conrad u. L. Limpach[1]) gewonnen und bildet Krystalle vom Schmp. 230—231°.

Benzyliden-γ-oxychinaldin, $(OH)C_9H_5N(CH:CHC_6H_5)$, entstand, als γ-Oxychinaldin und Benzaldehyd in Gegenwart einer geringen Menge Chlorzink 19 Stunden im Ölbade auf 180° erhitzt wurden. Der Rohrinhalt war nach dem Erkalten fest und ockerfarben, er wurde zerrieben, zur Entfernung von nicht umgesetztem Oxychinaldin mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade digeriert und das Ungelöste mit viel Alkohol unter reichlichem Zusatz von konzentrierter Salzsäure in der Wärme gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung schied sich ein in feinen Nädelchen krystallisierendes Chlorhydrat ab. Durch Digestion mit wäßrigem Ammoniak erhält man die freie Base, die, falls sie noch zinkhaltig, nochmals über das Chlorhydrat gereinigt wird. Die Base selbst ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und konnte nur dadurch krystallinisch erhalten werden, daß man sie in wenig heißem Anilin löst und diese Lösung mit Alkohol bis zur eintretenden Krystallisation versetzt. Man erhält so die Base in gelblichweißen flachen Blättchen vom Schmp. 279°.

I. 0,1264 g gaben 0,3824 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.
II. 0,1700 g „ 8,8 ccm N bei 28° und 767 ccm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	82,55	82,51	— %
H	5,30	5,45	— „
N	5,67	—	5,92 „ .

Die Base ist zur Salz- und Doppelsalzbildung befähigt.

Chlorhydrat, $C_{17}H_{13}NO.HCl$, mit alkoholischer Salzsäure in citronengelben langen Nädelchen erhalten.

0,1186 g gaben 0,0600 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	12,50	12,52 %.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$. Dieses vermutlich mit $3^1/_2$ H_2O krystallisierende Salz wird zunächst als amorphe Fällung, aus alkoholischer Salzsäure aber in blaß-

[1]) Ber. 20, 944 (1887); 21, 1965 (1888).

gelben, mikroskopisch kleinen Nädelchen erhalten, es zeigte bei 105° einen Gewichtsverlust von 6,4%, was einem Krystallwassergehalt von $3^1/_2$ Mol. (berechnet 6,3%) entsprechen könnte.

0,1552 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0335 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	21,59	21,58%

o-Oxybenzyliden-γ-oxychinaldin, $(OH)C_9H_5N(CH{:}CH\,C_6H_4OH)$. Beim 9 stündigen Erhitzen äquivalenter Mengen Salicylaldehyd, γ-Oxychinaldin und Chlorzink im Ölbade auf 190—200° resultierte ein festes schellackartiges Reaktionsprodukt, das nach dem Zerreiben ein ockergelbes amorphes Pulver lieferte. Nicht in Reaktion getretenes γ-Oxychinaldin wurde durch Digestion mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade entfernt und der hierbei ungelöst gebliebene Anteil in kalter 15 prozent. Natronlauge gelöst, diese Lösung mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure von neuem gefällt. Diese Fällung ist sehr voluminös und muß, um ihr das Chlornatrium zu entziehen, häufig mit warmem Wasser digeriert und durch Dekantation vom Waschwasser getrennt werden. Für den Fall, daß das Reaktionsprodukt noch zinkhaltig, ist das Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure öfter auszuführen. Hat man schließlich das Produkt völlig frei von anorganischen Beimengungen, so sammelt man es, wäscht es erst mit Wasser, dann mit Alkohol aus und trocknet es erst an der Luft, schließlich bei 105°. Beim Erhitzen auf 260° färbt sich das reine Produkt, das ein hellgelbes Pulver bildet, stahlgrau, konnte aber bis 300° nicht zum Schmelzen gebracht werden.

I. 0,1064 g gaben 0,3032 g CO_2 und 0,0479 g H_2O.
II. 0,1120 g „ 5,5 ccm N bei 26° und 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	77,53	77,71	— %
H	4,97	5,00	— „
N	5,32	—	5,59 „.

In organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung fast durchweg unlöslich, in Anilin und in Eisessig ist sie hingegen löslich, doch aus diesen Lösungsmitteln nicht krystallinisch zu erhalten. Krystallisierte Derivate sind bisher nicht erhalten worden. Ein Versuch zur Darstellung eines Perchlorates durch

Zusatz von Überchlorsäure zur Lösung der Verbindung in Eisessig, hatte keinen Erfolg. Aber auch die Dimethyl- und die Dibenzylverbindung konnten nur amorph erhalten werden.

o-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin, $(OCH_3)C_9H_5N(CH:CHC_6H_4OCH_3)$, wird erhalten, wenn man o-Oxybenzyliden-γ-oxychinaldin in der für 2 Na berechneten Menge absolut alkoholischen Natriumäthylates löst und mit der berechneten Menge Jodmethyl am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einstündigem Erhitzen wurde das abgeschiedene Produkt gesammelt, mit Alkohol nachgewaschen, nach dem Trocknen durch Verreiben mit Wasser vom beigemengten Jodnatrium befreit und von neuem nach dem Auswaschen mit Alkohol getrocknet. Der so gewonnene Dimethyläther bildet ein gelbliches amorphes, bei 300° noch nicht schmelzendes Produkt, das in Krystallen nicht zu erhalten war. Es ist in Eisessig und in Anilin leicht löslich, in alkoholischer Salzsäure schwer löslich, in Natronlauge unlöslich. Überchlorsäurelösung gab zwar in der Eisessiglösung eine Fällung, die beim Erwärmen sich löste und beim Erkalten sich wieder ausschied, aber nur in amorphem Zustande. Es muß sich um ein Perchlorat handeln, da die Eisessiglösung der Base auf Wasserzusatz klar blieb.

Trotz des wenig erfreulichen Aussehens dieses Dimethyläthers lieferte die Analyse recht gute Resultate.

I. 0,0980 g gaben 0,2813 g CO_2 und 0,0520 g H_2O.
II. 0,1176 g „ 5 ccm N bei 21° und 765 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	78,31	78,28	— %
H	5,88	5,89	— „
N	4,81	—	4,96 „ .

o-Benzyloxybenzyliden-γ-benzyloxychinaldin, $(C_7H_7O)C_9H_5N(CH:CHC_6H_4OC_7H_7)$, analog der Dimethylverbindung mit Benzylchlorid und C_2H_5ONa bereitet und in ähnlicher Weise verarbeitet, bildet dieser Dibenzyläther ein braungelbes amorphes Produkt, das in Natronlauge unlöslich ist und in keiner Weise krystallinisch zu erhalten war.

I. 0,0616 g gaben 0,1893 g CO_2.
II. 0,1214 g „ 0,3732 g CO_2 und 0,0628 g H_2O.

	Berechnet auf nicht benzyliertes Ausgangsmaterial	Monobenzyl-verb.	Dibenzyl-verb.	Gefunden: I.	II.
C	77,53	81,55	83,93	83,81	83,84 %
H	4,97	5,42	5,68	—	5,79 „

Ein in Eisessig mit Überchlorsäure erhaltenes Perchlorat war ebenfalls amorph. Auch die Darstellung anderer Salze in krystallinischem Zustande mißlang.

p-Methoxybenzyliden-γ-oxychinaldin, $(OH)C_9H_5N(CH{:}CHC_6H_4OCH_3)$. Anisaldehyd, γ-Oxychinaldin und wenig Chlorzink gaben beim 20stündigen Erhitzen im Rohr im Ölbade auf 190—200° ein glasartiges Reaktionsprodukt, das nach dem Zerreiben ein amorphes rehbraunes Pulver lieferte. Beim längeren Digerieren mit viel alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade ging das Produkt in Lösung, schied beim Erkalten ein amorphes Chlorhydrat ab, das mit Ammoniak digeriert, die graugelbe pulverige Base gab, die bis zur Zinkfreiheit über das Chlorhydrat gereinigt wurde. Nach dem längeren Verweilen im Exsiccator zeigte die getrocknete Base den Schmp. 266°, sie ist in konzentrierter wäßriger Salzsäure, in Alkohol und Eisessig löslich, konnte aber bisher nicht krystallinisch erhalten werden, liefert aber ein krystallisiertes Perchlorat.

Daß die Base trotz ihres amorphen Zustandes rein war, lehrt die Analyse.

0,0968 g gaben 0,2764 g CO_2 und 0,0496 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,94	77,87 %
H	5,45	5,69 „.

Perchlorat, $C_{18}H_{15}NO_2.HClO_4$, wird erhalten, wenn man zu der Lösung der Base in wenig Eisessig reine Überchlorsäure fügt und dann die Fällung durch Erwärmen unter eventuellem Zusatz von etwas Eisessig wieder in Lösung bringt. Beim Erkalten scheidet sich dann das Perchlorat in mikroskopisch kleinen gelben derben Prismen ab.

0,1724 g gaben 0,0658 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,39	9,45 %.

p-Methoxybenzyliden-γ-oxychinaldinalkin, $(OH)C_9H_5N(CH_2.CH(OH)C_6H_4(OCH_3))$. Dieses Alkin erhält man im Gegensatz zu obigem Stilbazol, wenn man Anisaldehyd und

γ-Oxychinaldin 9 Stunden im Rohr auf 170° im Ölbade erhitzt. Man gewinnt ein dickflüssiges rotbraunes Produkt, das mit konzentrierter Salzsäure unter Zugabe von wenig Alkohol in Lösung gebracht und von nicht in Reaktion getretenem Aldehyd durch Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Äther befreit wurde. Weder Salze noch Base lassen sich krystallinisch erhalten. Zur Analyse dienten Platin- und Golddoppelsalz.

Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{17}NO_3)_2H_2PtCl_6$, gelbe amorphe Fällung, die bei 105° einen Gewichtsverlust von 3,9% ergab.

I. 0,1580 g Salz (bei 105° getrocknet) gaben 0,0308 g Pt.
II. 0,1288 g „ (bei 105° getrocknet) „ 0,2036 g CO_2, 0,0418 g H_2O und 0,0252 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	43,20	—	43,11%
H	3,60	—	3,63 „
Pt	19,52	19,49	19,69 „.

Die Formel für das Pt-Salz des Stilbazols verlangt C = 44,82, H = 3,34, Pt = 20,24%.

Goldsalz, $C_{18}H_{17}NO_3.HAuCl_4$, braune amorphe Fällung, nicht krystallinisch zu erhalten. Das im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknete Salz verlor bei 105° 4,63% an Gewicht.

0,1234 g (bei 105° getrocknet) gaben 0,0382 g Au.

	Berechnet für Au-Salz des Stilbazols:	des Alkins:	Gefunden:
Au	31,95	30,96	31,06%.

Kondensation von γ-Methoxychinaldin mit aromatischen Aldehyden.

Das nach der Vorschrift von M. Conrad und L. Limpach (l. c.) bereitete γ-Methoxychinaldin wurde auf seine Kondensationsfähigkeit mit Benz-, Salicyl-, m-Methoxybenz-, Anisaldehyd, Protocatechualdehyd und Vanillin geprüft. Beim Protocatechualdehyd konnte infolge einer tiefer greifenden Zersetzung ein brauchbares Reaktionsprodukt nicht gefaßt werden. Beim Vanillin gelang es durch Anwendung des oben angedeuteten Apparates im luftverdünnten Raume wenigstens zu einem Reaktionsprodukte zu gelangen, das ein krystallisiertes Chlorhydrat liefert, an sich selbst aber zu weiterer Untersuchung

nicht einlud. Ohne Anwendung des Vakuums ließ sich zwar mit Vanillin im Rohr mit Chlorzink bei 190—200° eine Umsetzung erreichen, doch gelang unter diesen Umständen weder die Darstellung einer krystallinischen Base noch eines krystallinischen Salzes.

Benzyliden-γ-methoxychinaldin, $(OCH_3)C_9H_5N(CH:CHC_6H_5)$, Benzaldehyd und γ-Methoxychinaldin wurden mit etwas Chlorzink 28 Stunden im Rohr im Ölbade auf 180° erhitzt und der nach dem Erkalten erhärtete Rohrinhalt mit alkoholischer Salzsäure in Lösung gebracht. Das beim Abkühlen abgeschiedene noch zinkhaltige Chlorhydrat gab bei der Digestion mit wäßrigem Ammoniak die freie, fast weiße Base, die aus Alkohol, in dem sie leicht löslich, in verästelten Nädelchen erhalten wird. Letztere gehen beim Trocknen in gerade derbe, meist kreuzweise gelagerte Prismen vom Schmp. 297° über.

0,0996 g gaben 0,3021 g CO_2 und 0,0526 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	82,72	82,72 %
H	5,79	5,86 „ .

Das mittels alkoholischer Salzsäure erhaltene Chlorhydrat bildet lange dünne blaßgelbe Nädelchen.

o-Oxybenzyliden-γ-methoxychinaldin, $(OCH_3)C_9H_5N(CH:CHC_6H_4OH)$. Dieses Stilbazol und nicht, wie zu erwarten war, das Alkin, entstand, als γ-Methoxychinaldin und Salicylaldehyd ohne Chlorzink 9 Stunden im Rohr auf 180° erhitzt wurden. Nach vollendeter Umsetzung bildete das Reaktionsprodukt eine glasige Masse, die nach dem Zerreiben ein dunkelockergelbes Pulver liefert. Nicht in Reaktion getretenes Methoxychinaldin wurde durch längeres Auskochen mit konzentrierter Salzsäure, anhaftender Salicylaldehyd durch Ätherextraktion entfernt. Als Phenolderivat ist die Base in alkoholischer Natronlauge löslich und aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder abscheidbar. Die so entstehende Fällung ist so äußerst fein verteilt, daß sie nur durch wiederholtes Digerieren mit Wasser von anhaftendem Alkalisalz sich befreien läßt. Noch besser gelang die Beseitigung der anorganischen Beimengung, wenn man die durch Aufstreichen auf eine Ton-

platte getrocknete Fällung mit Wasser verreibt, mit Eisessig auskocht und dann von neuem trocknet. Salze mit Mineralsäuren zu bereiten, gelang nicht, ein Versuch, mit Methylsulfat einen Methyläther zu erhalten, führte zu einem amorphen schleimigen Produkte. Daß es sich um ein Stilbazol und nicht um ein Alkin handelt, lehrt die Analyse.

0,1648 g gaben 0,4702 g CO_2 und 0,0860 g H_2O.

	Berechnet auf Alkin:	Stilbazol:	Gefunden:
C	78,18	77,94	77,82 %
H	5,81	5,45	5,79 „ .

p-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin, $(OCH_3)C_9H_5N(CH{:}CHC_6H_4OCH_3)$, entsteht, wenn man Anisaldehyd, γ-Methoxychinolin und etwas Chlorzink 9 Stunden im Rohr auf 180° im Ölbade erhitzt. Der schließlich eine halbfeste braungelbe Masse bildende Rohrinhalt wird mit alkoholischer Salzsäure unter Zugabe von viel Alkohol durch längeres Erhitzen gelöst, das aus dieser Lösung in gelben feinen Nädelchen abgeschiedene noch zinkhaltige Chlorhydrat mit wäßrigem Ammoniak längere Zeit digeriert und die so erhaltene gelblichweiße Base gesammelt. Die Base aus Alkohol, in dem sie löslich ist, zu krystallisieren, gelang nicht, da die alkoholische Lösung keinerlei Neigung zum Krystallisieren zeigte, sondern beim Stehen sich trübte und eine perlmutterglänzende ölige Emulsion abschied, die auf Zusatz von wäßriger konzentrierter Salzsäure verschwand, indem die hierbei entstehende klare Lösung eine rötliche Färbung annahm. Durch Abdunsten eines Teiles des Alkohols gelang es, das Chlorhydrat in zinkfreier Form wieder zu erhalten. Die hieraus durch Ammoniakdigestion gewonnene Base bildete ein gelblichweißes amorphes Pulver.

I. 0,1144 g gaben 0,3279 g CO_2 und 0,0619 g H_2O.
II. 0,1204 g „ 5,25 ccm N bei 22° und 759 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	78,31	78,17	— %
H	5,88	6,01	— „
N	4,81	—	5,04 „ .

Chlorhydrat, $C_{19}H_{17}NO_2.HCl$, dieses Salz war im Gegensatz zur Base krystallinisch und bildet gelbe Nädelchen, die bei 120° sinterten und bei 165° schmolzen.

0,1298 g gaben 0,0566 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	10,82	10,79 % .

Jodmethylat, $C_{19}H_{17}NO_2.CH_3J$, wird durch Erhitzen der Base mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung in der Druckflasche bei Wasserbadtemperatur erhalten. Die Base löst sich beim Erwärmen und aus der gelbgrünen Lösung scheiden sich nach dem Erkalten lange gelbe, zu Drusen angeordnete Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisiert, feine kurze Nädelchen liefern, die bei 168° unter starkem Schäumen schmelzen; nach dem Schmelzen aber den neuen Schmp. 140° zeigen, vielleicht handelt es sich hierbei um eine Chinaldonumlagerung, was vorderhand wegen unzureichender Materialmengen nicht sich aufklären ließ. In Wasser ist das Jodmethylat schwer löslich.

0,1204 g des bei 105° getrockneten Produktes gaben 0,0639 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	29,31	28,7 % .

m-Methoxybenzyliden-γ-methoxychinaldin, $(OCH_3)C_9H_5N(CH:CHC_6H_4OCH_3)$. m-Methoxybenzaldehyd, der durch Methylieren des m-Oxybenzaldehydes mit Methylsulfat in NaOH-Lösung bereitet und durch Wasserdampfdestillation abgeblasen war, gab mit γ-Methoxychinaldin beim 1—2stündigen Erhitzen im oben erwähnten Vakuumapparate auf 145 bis 155° eine Flüssigkeit, die allmählich dickölig und nach dem Erkalten fest und braun wurde. Löst man den Rohrinhalt in Alkohol, so gibt Zusatz von Salzsäure das krystallinische Chlorhydrat, das aus verdünnter Salzsäure in hellcitronengelben Nädelchen gewonnen wird. Digestion mit wäßrigem Ammoniak bei Wasserbadwärme liefert die gelblichweiße zusammenschmelzende Base, die aus Alkohol in schön ausgebildeten hellgelben Blättchen erhalten wurde. Wiewohl die Base aus wenig Alkohol prächtig glänzende, regelmäßig ausgebildete Krystalle ergibt, gelingt deren Reinigung vom Zink sehr schwer. Daß es sich um beigemengtes Zinkoxy-

chlorid oder Chlorzink handeln muß, lehrten die Analysen des gut krystallisierenden Chlorhydrates, die viel zu hohe Chlorwerte ergaben. Die Analyse der freien Base gab viel zu niedere C-Werte, obwohl sie sehr einheitlich aussah. Es wurde schließlich die Base in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, das Zink mit H_2S gefällt, im Filtrat vom ZnS das Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben, die Base von neuem mit Ammoniak gefällt und aus Alkohol krystallisiert. Der Schmelzpunkt, der vor der Entzinkung 133° betrug, hatte sich durch diese Reinigung auf 134,5° erhöht, doch lieferte die Analyse noch keine einwandfreien Werte, lehrt aber, daß die vermutete Verbindung vorliegt. Die Reinigungsversuche werden fortgesetzt.

3-Methoxy-4-oxybenzyliden-γ-oxychinaldin, $(OCH_3)C_9H_5N(CH{:}CHC_6H_3(OH)(OCH_3)$. Als Vanillin und γ-Methoxychinaldin im Rohr mit angeschlossenem Barometerrohr unter Anwendung von etwas Chlorzink etwa 1 Stunde im Ölbade auf 145° erhitzt wurde, entstand ein in Alkohol lösliches intensiv rot gefärbtes Reaktionsprodukt, dessen alkoholische Lösung mit konzentrierter Salzsäure das Chlorhydrat in ockergelben Nädelchen lieferte. Dieses wurde in viel kaltem Wasser unter geringem Salzsäurezusatz gelöst, die Lösung mit Äther zur Beseitigung von nicht in Reaktion getretenem Vanillin ausgeschüttelt und dann auf dem Wasserbade eingeengt. Das hierbei erhaltene Chlorhydrat bildet eigelbe zarte Nädelchen, die 3 Mol. H_2O enthalten, das sie bei 105° verlieren, dem Salz hierbei eine rotgelbe Färbung erteilend. Durch Digestion mit wäßrigem Ammoniak entstand eine dunkle, fast schwarze Base, von deren Isolierung abgesehen wurde, die aber mit HCl sofort wieder das gelbe Salz ergab, das zur Analyse diente.

Chlorhydrat, $C_{19}H_{17}NO_3.HCl + 3H_2O$.

I. 0,1020 g verloren bei 105° 0,0139 g.
II. 0,0947 g (bei 105° getrocknet) gaben 0,0394 g AgCl.

	Berechnet auf	Gefunden:
$3H_2O$	13,58	13,6 %
Cl (auf H_2O-freies Salz)	10,32	10,29 „ .

Weitere Versuche in dieser γ-Methoxychinaldinreihe, in der E. Späth mit Piperonal und Veratrumaldehyd zu den Dehydrobasen des Cusparins und Galipins gelangt ist, sind

seinerzeit nicht ausgeführt. Im Einverständnis mit E. Späth werden von uns die Versuche, welche die Synthese des Cusparеins betreffen, fortgesetzt, was voraussichtlich durch Reduktion der Basen, die mit Anisaldehyd bzw. m-Methoxybenzaldehyd und γ-Methoxychinaldin von uns erhalten worden sind, zu erreichen sein dürfte. Reduktionsversuche in der beschriebenen Reihe sind von uns bisher nicht ausgeführt worden, nur in der nachstehend beschriebenen Versuchsreihe ist einmal ein Reduktionsversuch mit Palladiumtierkohle und Wasserstoff unternommen worden, der jedoch insofern uns nicht befriedigte, als nach Aufnahme des Wasserstoffs die Isolierung einer krystallisierten Base nicht gelungen ist. In der folgenden Versuchsreihe sind Kondensationen mit o-Methoxychinaldin noch beschrieben, die zwar zu Basen führten, die aber deswegen für die Aufklärung der Konstitution des Galipins belanglos geworden sind, nachdem E. Späth den Beweis erbracht, daß im genannten Alkaloide die OCH_3-Gruppe nicht im Benzolkern sich befinden kann, was durch entsprechende, in der vorliegenden Arbeit aber nicht publizierte Versuche, die der eine von uns hat ausführen lassen, gleichfalls bestätigt wird.

Kondensationen des o-Methoxychinaldins mit aromatischen Aldehyden.

Das als Ausgangsmaterial dienende o-Methoxychinaldin wurde nach der Methode von O. Doebner und W. v. Miller[1]) erhalten. Mit aromatischen Aldehyden kann man sowohl Alkine als auch Stilbazole erhalten, die Alkinbildung tritt hier besonders leicht ein. Die Versuchsreihen erstreckten sich auf Benz-, Salicyl-, Anis-, Protocatechualdehyd, Piperonal und Vanillin. Auch hier beobachtet man amorphe Basen, erhält aber immer krystallisierte Salze oder Doppelsalze. Stilbazole entstehen mit und ohne Chlorzink, Alkine nur bei Weglassung des letzteren. Die Alkine haben durchweg einen basischen Charakter, der nur bei dem mit Salicylaldehyd gewonnenen Produkte durch die Phenolgruppe so stark geschwächt wird, daß eine Salzbildung nicht mehr möglich war.

---

[1]) Ber. 17, 1705 (1884).

Benzyliden-o-methoxychinaldin, $o\text{-}(OCH_3)C_9H_5N(CH{:}CHC_6H_5)$, entstand, als Benzaldehyd und o-Methoxychinaldin unter Zusatz von etwas Chlorzink im Kölbchen mit Steigrohr 10 Stunden auf 150—160° erhitzt wurden. Ausziehen der dunklen festen Masse mit Äther in der Kälte führte alles bis auf einen geringen Rückstand in Lösung. Durch Einleiten von HCl-Gas in die getrocknete ätherische Lösung schied sich das Chlorhydrat als rotbrauner amorpher Niederschlag ab. Aus konzentrierter Salzsäure krystallisiert dasselbe in gelben Blättchen, die zur Analyse dienten, da die mit Ammoniak gewonnene Base ein schmutzig gelbes amorphes Produkt bildete. Wie zu erwarten, handelt es sich um das Chlorhydrat eines Stilbazols.

0,1140 g gaben 0,0547 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	11,91	11,87 % .

Benzyliden-o-methoxychinaldinalkin, $(OCH_3)C_9H_5N.(CH_2.CH(OH)C_6H_5)$, erhält man, wenn Benzaldehyd und o-Methoxychinaldin ohne jeden Zusatz 7—8 Stunden im Rohr im Ölbade auf 160—170° erhitzt werden. Der Rohrinhalt war rotbraun, dickflüssig zäh und fadenziehend, löst sich leicht in konzentrierter Salzsäure in der Wärme und gab ein krystallisiertes Chlorhydrat. Die hieraus durch Digestion mit Ammoniak gewonnene schwach gelblich gefärbte Base erhält man aus verdünntem Alkohol in zarten gelblichweißen Nädelchen vom Schmp. 103°.

0,1108 g gaben 0,3140 g CO_2 und 0,0688 g H_2O.

	Berechnet auf Stilbazol:	Alkin:	Gefunden:
C	82,72	77,38	77,29 %
H	5,79	6,14	6,89 „ .

Chlorhydrat, $C_{18}H_{17}NO_2.HCl$, gelbe große Blättchen, die bei 105° ihre Salzsäure abgeben und sich zersetzen.

0,1298 g gaben 0,0587 g AgCl.

	Berechnet auf Stilbazol:	Alkin:	Gefunden:
Cl	11,91	11,24	11,19 % .

Platinsalz, $(C_{18}H_{17}NO_2)_2H_2PtCl_6$, die aus der Chlorhydratlösung mit Platinchlorid erhaltene schwer lösliche Fällung ist

zunächst amorph, wird aber beim längeren Digerieren auf dem Wasserbade krystallinisch. Leichter gelingt die Krystallisation mittels alkoholischer Salzsäure. Man erhält auf diese Weise das Salz in gelben kubischen Blättchen, die bei 105° keinen Gewichtsverlust zeigen, beim Verbrennen aber dekrepitieren.

0,1264 g gaben 0,0254 g Pt.

	Berechnet auf Stilbazol:	Alkin:	Gefunden:
Pt	20,94	20,16	20,09 % .

Goldsalz, $C_{18}H_{17}NO_2.HAuCl_4$, zunächst amorph erhalten und aus alkoholischer Salzsäure in feinen goldgelben Nädelchen sich abscheidend, verliert bei 105° 7,3% seines Gewichtes, was $2^1/_2$—$3H_2O$ entspräche.

0,1231 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0392 g Au.

	Berechnet auf: Stilbazol:	Alkin:	Gefunden:
Au	32,80	31,85	31,84 % .

o-Oxybenzyliden-o-methoxychinaldin, $(OCH_3)C_9H_5N(CH{:}CHC_6H_4OH)$. Zu diesem Stilbazol gelangten wir, als Salicylaldehyd und o-Methoxychinaldin ohne Chlorzink im Rohr 3 Stunden auf 150° im Luftbade erhitzt wurden. Das Reaktionsprodukt war dunkelrot, zäh, fadenziehend, es wurde nicht in Reaktion getretener Salicylaldehyd aus der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Suspension mit Wasserdampf abgeblasen. Hierbei ging das Reaktionsprodukt bis auf einen kleinen Rest in Lösung. Letztere schied beim Erkalten ein amorphes Produkt ab, das mit Ammoniak digeriert, die freie Base als gelblichen amorphen Körper ergab. Durch Lösen in Eisessig und Zusatz von Überchlorsäure gelang die Darstellung eines krystallinischen Perchlorates.

Perchlorat, $C_{18}H_{15}NO_2.HClO_4$, kleine goldgelbe Nädelchen, die wiederholt aus Wasser umkrystallisiert wurden.

0,0383 g gaben 0,0145 g AgCl.

	Berechnet auf Stilbazol:	Alkin:	Gefunden:
Cl	9,39	8,96	9,36 % .

Es ist möglich, daß ein Gemenge in dem Reaktionsprodukte von Alkin und Stilbazol vorgelegen hat und daß das Perchlorat der einen Base schwerer löslich als das der anderen.

Bei dem anschließend beschriebenen Versuche gelang die Bereitung eines Perchlorates aus dem Alkin nicht.

o-Oxybenzyliden-o-methoxychinaldinalkin, $(OCH_3)C_9H_5N(CH_2.CH(OH)C_6H_4OH)$. Dieses Alkin resultierte, als Salicylaldehyd und o-Methoxychinaldin 9 Stunden im Rohr auf 160—170° im Ölbade erhitzt wurden. Das Reaktionsprodukt war nach dem Erkalten glasartig, spröde und bildete nach dem Zerreiben ein fleischfarbenes Pulver. Weder Alkin noch Salze konnten krystallisiert erhalten werden; auch dann nicht, wenn die Erhitzungszeit bei Darstellung des Reaktionsproduktes herabgesetzt wurde. Jedoch gelang die Bereitung einer krystallisierten Diacetylverbindung.

Diacetylderivat, $(OCH_3)C_9H_5N(CH_2.CH(OCOCH_3)C_6H_4OCOCH_3)$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das rohe Alkin durch gelindes Erwärmen mit Essigsäureanhydrid gelöst, die Lösung nach längerem Stehen in viel Wasser gegossen, das hierbei sich abscheidende rote Öl wiederholt mit Wasser verrieben und die fest gewordene Masse schließlich aus Eisessig und Wasser in zarten gelblichweißen Nädelchen erhalten, die bei 110° schmolzen.

0,1647 g gaben 0,4204 g CO_2 und 0,0830 g H_2O.

	Berechnet auf Monoacetyl-stilbazol:	Mono-Alkin:	Di-acetyl-	Gefunden:
C	75,20	71,18	69,62	69,62 %
H	5,37	5,68	5,58	5,60 „ .

p-Methoxybenzyliden-o-methoxychinaldin, $(OCH_3)C_9H_5N(CH:CHC_6H_4OCH_3)$, entstand, als Anisaldehyd und o-Methoxychinaldin mit etwas Chlorzink 12 Stunden im Kölbchen mit Steigrohr im siedenden Wasserbade erhitzt wurden. Das feste Reaktionsprodukt läßt sich durch längeres Erhitzen mit reichlich viel konzentrierter Salzsäure in Lösung bringen, diese Lösung scheidet beim Erkalten orangefarbige stumpfe, fächerartig angeordnete Nadeln des Chlorhydrats ab, das zur Darstellung des Platinsalzes diente.

Platinsalz, $(C_{19}H_{17}NO_2)_2H_2PtCl_6$, orangefarbige Nädelchen, aus heißer Salzsäure.

I. 0,1138 g (bei 105° getrocknet) gaben 0,0224 g Pt.
II. 0,1810 g „ „ „ 0,0356 g Pt.

	Berechnet auf		Gefunden:	
	Stilbazol:	Alkin:	I.	II.
Pt	19,67	18,98	19,68	19,67 %.

Bei Wiederholung des Versuches wurden die Komponenten mit Chlorzink auf 160—170° erhitzt, der Rohrinhalt zur Entfernung von nicht in Reaktion getretenem o-Methoxychinaldin wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen. Der Rückstand wurde in alkoholischer Salzsäure gelöst, die mit Ammoniak gefällte Base in Eisessiglösung mit Überchlorsäure in ein krystallisiertes Perchlorat (nachdem es von schmierigen Nebenprodukten mechanisch getrennt war) verwandelt und das Stilbazol mit Ammoniak aus dem Filtrat vom Perchlorat gefällt. Es konnte auf diese Weise nur als gelbbraunes amorphes Produkt erhalten werden und diente nach dem Auswaschen und Trocknen direkt zur Analyse.

0,1266 g gaben 0,3640 g CO_2 und 0,0768 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	78,31	78,41 %
H	5,88	5,95 „ .

Das Perchlorat, von dem im vorgenannten die Rede war, gab 8,44% Chlor, ein Zeichen, daß es entweder nicht genügend rein oder das Perchlorat eines Alkins ist, da ein Stilbazolperchlorat 9,05% Chlor verlangt.

p-Methoxybenzyliden-o-methoxychinaldinalkin, $(OCH_3)C_9H_5N.CH_2.CH(OH)C_6H_4OCH_3$, wurde beim 14 stündigen Erhitzen von Anisaldehyd und o-Methoxychinaldin ohne Chlorzink im kurzen Rohr im Ölbade auf 160—170° erhalten. Das dickflüssige grünlich schimmernde Reaktionsprodukt gab mit konzentrierter Salzsäure sofort ein gelbes krystallinisches Chlorhydrat, das beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure leicht sich löst und beim Erkalten in goldgelben langen Nadeln sich ausscheidet. Digestion desselben mit wäßrigem Ammoniak gibt das freie Alkin als schmutzig weißes Produkt, dessen Reinigung Schwierigkeiten bot, so daß zur Analyse die Salze dienten. Das Alkin ist eine klebrige Masse, sobald man es aus dem Chlorhydrat bereitet, erhärtet aber beim Stehen und zeigt dann den Schmp. 112°.

Chlorhydrat, $C_{19}H_{19}NO_3.HCl$, bildet lange goldgelbe Nadeln.

0,1130 g gaben 0,0470 g AgCl.

	Berechnet auf Stilbazol:	Alkin:	Gefunden:
Cl	10,83	10,26	10,29 % .

Platinsalz, $(C_{19}H_{19}NO_3)_2H_2PtCl_6$, aus alkoholischer Salzsäure in gelben Prismen mit abgeschrägten Enden erhalten.

I. 0,1157 g gaben 0,0219 g Pt.
II. 0,1003 g „ 0,2710 g CO_2 u. 0,0562 g H_2O u. 0,0190 g Pt.

	Berechnet auf Stilbazol:	Alkin:	Gefunden: I.	II.
C	78,31	73,75	—	73,69 %
H	5,88	6,19	—	6,22 „
Pt	19,67	18,98	18,93	18,94 „ .

Goldsalz, $C_{19}H_{19}NO_3.HAuCl_4$, wird auf Zusatz von Goldchlorid zur Chlorhydratlösung sofort in bräunlichen kleinen, zu Drusen angeordneten Krystallen erhalten, kann aus sehr viel Alkohol umkrystallisiert werden. Scheint $2^1/_2$ H_2O zu enthalten.

I. 0,1176 g verloren bei 105° 0,0075 g.
II. 0,1101 g (bei 105° getrocknet) gaben 0,0334 g Au.

	Berechnet auf:	Gefunden: I.	II.
$2^1/_2$ Mol. H_2O	6,48	6,37	— %
Au (im H_2O-freien Salz)	30,38	—	30,33 „ .

3,4-Dioxybenzyliden-o-methoxychinaldin, $(OCH_3)C_9H_5N(CH{:}CH.C_6H_3(OH)_2$. Aus Protocatechualdehyd und o-Methoxychinaldin gelang es, durch 4stündiges Erhitzen im Kölbchen mit Steigrohr im Paraffinbade auf 160—170° ein allerdings sehr dunkel gefärbtes Reaktionsprodukt zu erhalten, dessen alkoholische Lösung mit Überchlorsäure einen braunen amorphen Niederschlag gab. Durch Zusatz von Eisessig in der Wärme gelöst, schied sich das Perchlorat beim Erkalten krystallinisch ab. Die freie Base konnte nur als braunes amorphes Pulver erhalten werden.

Perchlorat, $C_{18}H_{15}NO_3.HClO_4$, braune flache Kryställchen mit abgerundeten Ecken, in denen das Salz eines Stilbazols vorliegt.

0,0990 g gaben 0,0360 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,00	8,99 % .

3-Methoxy-4-oxybenzyliden-o-methoxychinaldin, $(OCH_3)C_9H_5N(CH:CH.C_6H_3(OCH_3)(OH)$, entsteht, wenn Vanillin und o-Methoxychinaldin ohne Chlorzink im Kölbchen mit Steigrohr im Ölbade 12 Stunden auf 150—160° erhitzt werden. Das Reaktionsprodukt bildet nach dem Erkalten eine feste dunkelrote Masse, die in Äther unlöslich, in Alkohol hingegen leicht löslich ist. Weder Base noch Chlorhydrat und Platinsalz konnten krystallinisch erhalten werden, wohl aber ein Perchlorat und Sulfat, deren Analysen für ein Stilbazol zu sprechen scheinen.

Perchlorat, $C_{19}H_{17}NO_3.HClO_4$, fällt auf Zusatz von Überchlorsäure zur alkoholischen Lösung der Base erst als rotbraune amorphe Fällung aus, die beim Erwärmen mit viel Eisessig in Lösung geht und aus der filtrierten Lösung das Salz beim Erkalten in roten, sehr zarten Nädelchen abscheidet.

0,1124 g gaben 0,0396 g AgCl.

	Berechnet auf Alkin:	Stilbazol:	Gefunden:
Cl	8,33	8,70	8,71 %.

Sulfat, $C_{19}H_{17}NO_3.H_2SO_4$. Zu diesem sauren Sulfat gelangt man, wenn man die mit Ammoniak gefällte Base in verdünnter Schwefelsäure unter Alkoholzusatz in der Wärme löst. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das Salz dann in gelben, büschelförmig angeordneten Nädelchen ab.

0,0471 g gaben 0,0273 g $BaSO_4$.

	Berechnet auf Alkin:	Stilbazol:	Gefunden:
S	7,56	7,91	7,96 %.

Ein Versuch, o-Methoxychinaldin mit Piperonal umzusetzen, ist gleichfalls unternommen. Das Erhitzen geschah in Gegenwart von Chlorzink im mit evakuierten Barometerrohr verbundenen Rohre bei 135° im Ölbade ($1^1/_2$ Stunde). Der nach dem Erkalten gepulverte rehbraune Rohrinhalt, mit verdünnter Salzsäure gelöst, gab ein orangefarbenes Chlorhydrat, das aus Salzsäure krystallinisch erhalten werden konnte. Mit diesem Salze wurde eine Reduktion in der Weise versucht, daß es in Eisessig gelöst mit Palladiumtierkohle in eine Liebigsche Ente mittels Wasser gespült wurde und dann mehrere Tage mit

Wasserstoff unter andauerndem Schütteln in Berührung blieb Eine Entfärbung war entschieden zu konstatieren, doch konnte weder eine krystallisierte Base, noch ein krystallisiertes Chlorhydrat bisher erhalten werden. Bei einem zweiten Reduktionsversuche wurde die aus dem Chlorhydrate mit Ammoniak frei gemachte Base in Essigsäure gelöst und die Lösung dann in einer Schüttelente in Gegenwart von Palladiumtierkohle mehrere Tage mit Wasserstoff, der unter Überdruck stand, geschüttelt: Die Tierkohle war mit Palladiumchlorür geschüttelt, dann die Salzsäure ausgewaschen, in der Ente mit Wasserstoff gesättigt und dann erst mit der Basenlösung zusammengebracht. Aber auch hier, wo Salzsäure durch Auswaschen beseitigt war, ließ sich kein besseres Resultat feststellen.

Auch andere Reduktionsmittel, wie Zink bzw. Zinn und Salzsäure in Eisessiglösung, sind versucht worden, doch ist bei diesen Versuchen auffallend, daß es selbst nach mehrtägiger Einwirkung nicht gelang, die anfangs stark gefärbten Lösungen zu entfärben. Weitere Reduktionsversuche sollen mit denjenigen in dieser Arbeit beschriebenen Kondensationsprodukten noch ausgeführt werden, bei denen die Möglichkeit besteht, daß sie zu einem Angosturaalkaloide führen können, z. B. den mit Anis- oder m-Methoxybenzaldehyd und γ-Methoxychinaldin erhaltenen Verbindungen, die möglicherweise bei der Reduktion das in seiner Konstitution bisher noch nicht aufgeklärte Cusparein liefern könnten.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

Über Bildung und spektrochemisches Verhalten hydrierter Naphthalinderivate.

Von

K. v. Auwers und **K. Möller.**

(Eingegangen am 7. November 1924.)

Zur Vervollständigung der Arbeiten des einen von uns über die Spektrochemie ungesättigter cyclischer Verbindungen war es erwünscht, gewisse hydrierte Naphthalinderivate optisch zu untersuchen. Gleichzeitig sollte die Konstitution der verschiedenen Dihydro-naphthoesäuren auf spektrochemischem Wege festgestellt werden. Wir berichten im folgenden zunächst über die synthetischen Versuche und darauf über die spektrochemischen Beobachtungen.

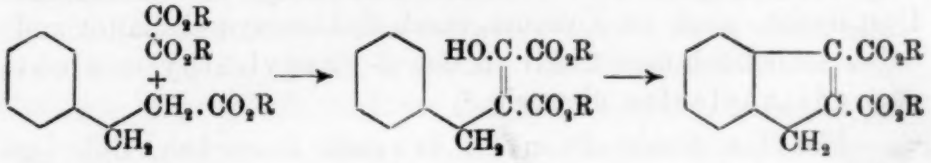
I. Synthesen hydrierter Naphthalinderivate.

Hydrierte Verbindungen der Naphthalinreihe wurden bisher meist durch Anlagerung von Wasserstoff an die entsprechenden echten Naphthalinderivate gewonnen. Wo die Ausgangsmaterialien leicht zugänglich sind und die Hydrierung glatt verläuft, ist dieser Weg empfehlenswert, aber jene beiden Bedingungen sind in vielen Fällen nicht erfüllt. Man hat daher in neuerer Zeit hydrierte Naphthalinderivate nicht selten aus passenden Abkömmlingen des Benzols durch Ringschluß dargestellt, ein Verfahren, das früher nur vereinzelt angewendet worden ist. Namentlich Säuren vom Schema $R.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$, wo R einen aromatischen Rest bedeutet, hat man in größerer Zahl entweder direkt mit Hilfe von Schwefelsäure oder über ihre Chloride mit Aluminiumchlorid in Keto-tetra-

hydronaphthaline und diese dann weiter in andere Verbindungen übergeführt.[1])

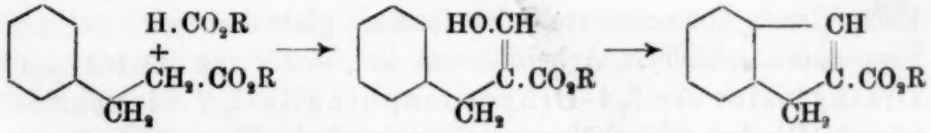
Um im besonderen zu zweifach hydrierten Naphthalinderivaten zu gelangen, schien uns ein Weg geeignet, der sich für die Herstellung von Abkömmlingen des Indens bewährt hat. Bougault[2]) konnte nämlich das Kondensationsprodukt von Hydrozimtsäureester und Oxalester durch konzentrierte Schwefelsäure in den Inden-α,β-dicarbonsäureester verwandeln (A), und ähnlich entstand aus dem α-Oxymethylen-hydrozimtsäureester der Inden-β-monocarbonsäureester[3]) (B):

A.



;

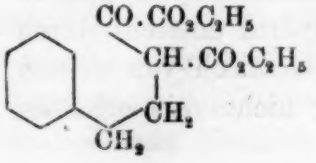
B.



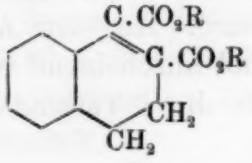
.

Zunächst haben wir diese Reaktionen auf das nächste Homologe des Hydrozimtsäureesters, den γ-Phenyl-buttersäureester, übertragen.

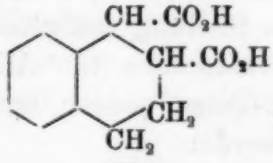
Die Kondensation dieses Esters mit Oxalester verlief bei Anwendung von Kaliumäthylat glatt. Der entstandene α-Oxalyl-γ-phenyl-buttersäureäthylester (I) ist seinen spektrochemischen Konstanten nach im wesentlichen ein Keton, während die Stammsubstanz, der Oxalessigester, bekannt-



I.



II.



III.

lich zu etwa 80% enolisiert ist.[4]) Ob der aus dem optischen Verhalten gezogene Schluß richtig ist, wäre noch mit Hilfe

---

[1]) Krollpfeiffer u. Schäfer, Ber. 56, 620 (1923); F. Mayer u. Stamm, Ber. 56, 1424 (1923).

[2]) Compt. rend. 159, 745 (1915).

[3]) Auwers, Ann. Chem. 415, 166 (1918).

[4]) K. H. Meyer, Ber. 45, 2860 (1912).

der Bromtitration zu prüfen; an sich ist der Unterschied zwischen den beiden Oxalylverbindungen nicht auffallend, denn durch Alkylierung wird regelmäßig der Enolgehalt der Stammsubstanzen herabgedrückt. Daß hierbei ein 100prozent. Enol zu einem ziemlich reinen Keton werden kann, zeigt besonders deutlich das Beispiel des Benzoylacetons und seines Methylderivates.[1])

Der Oxalyl-phenylbuttersäureester zeigt jedoch in seinem chemischen Verhalten auch alle Eigenschaften eines Enols; besonders erwähnt sei in dieser Beziehung, daß er bei der Destillation, auch im Vakuum, rasch Kohlenoxyd abspaltet und dabei schließlich quantitativ in den β-Phenyl-äthyl-malonsäurediäthylester übergeht.[2])

Als eine Enolreaktion ist es auch anzusehen, daß der Ester durch konzentrierte Schwefelsäure glatt den gewünschten Ringschluß erleidet. Arbeitet man bei — 15°, so entsteht der Diäthylester der 3,4-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure (II); bei 0° erhält man ein Gemisch dieses Esters mit dem Anhydrid der Säure und bei Zimmertemperatur dieses allein. Die Ausbeuten sind in allen Fällen so gut wie quantitativ. Auch zwischen 40° und 50° verläuft die Reaktion noch glatt; bei noch höherer Temperatur (60—80°) findet daneben Sulfurierung statt.

Durch partielle Verseifung mit Alkali läßt sich aus dem Diäthylester ein saurer Monoäthylester gewinnen, der nach der V. Meyerschen Esterregel die Carboxäthylgruppe in α-Stellung enthalten wird. Aus dem Anhydrid entsteht durch Anlagerung von Alkohol anscheinend ein Gemisch von α- und β-Ester, jedoch konnte die β-Verbindung nicht rein erhalten werden.

Überschüssiges Alkali verseift die verschiedenen Ester zur Dicarbonsäure; eine Abspaltung der α-ständigen Carboxylgruppe, wie bei der Verseifung des Inden-dicarbonsäureesters, findet nicht statt. Die Säure ist ausgezeichnet durch ihre Neigung zur Anhydridbildung: durch kochendes Wasser, ja,

---

[1]) Vgl. Ann. Chem. 426, 204 (1922).

[2]) Vgl. Auwers u. Auffenberg, Ber. 51, 1088 (1918).

selbst durch längeres Erwärmen ihrer wäßrigen Lösung auf 50—60° wird sie in ihr Anhydrid verwandelt.

Bemerkenswert ist, daß Kaliumpermanganat in der Kälte den Ester gar nicht, die Säure langsam und das Anhydrid sofort angreift.

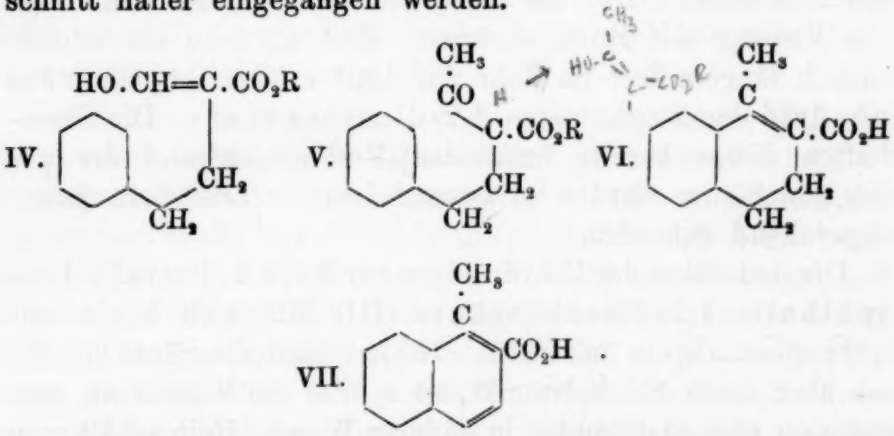
Wie schon aus der Indifferenz der Säure gegen konzentrierte Schwefelsäure bei mäßig erhöhter Temperatur hervorgeht, hält sie ihre beiden überschüssigen Wasserstoffatome recht fest gebunden. Auch durch stundenlanges Erhitzen mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung läßt sie sich nicht oxydieren. Ebenso bleibt das Anhydrid unverändert, wenn man es in Eisessig mit Brom erwärmt. Erst als man ein solches Gemisch längere Zeit im Rohr auf 100° erhitzte, entstand das Anhydrid der Naphthalin-1,2-dicarbonsäure. Die Eigenschaften dieser bereits bekannten Verbindung und der zugehörigen Säure wurden im wesentlichen den Literaturangaben entsprechend gefunden.

Die Reduktion der Dihydrosäure zur 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure (III) läßt sich leicht mit Natriumamalgam bewirken. Erhitzt man die Säure an der Luft über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie Wasser ab, zersetzt sich aber gleichzeitig in anderer Weise. Rein erhält man dagegen das Anhydrid, wenn man das Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre unter vermindertem Druck vornimmt. Das gleiche Anhydrid entsteht auch, wenn man die Säure mit Acetylchlorid erwärmt. Aus dem Anhydrid erhält man die Säure zurück; sie stellt demnach die cis-Konfiguration dar. Versuche, durch Erhitzen der Säure mit Salzsäure auf hohe Temperatur ein Isomeres darzustellen, schlugen fehl, da sich die Substanz gänzlich zersetzte.

Mit Ameisensäureestern kondensiert sich der γ-Phenylbuttersäureester weit schwieriger als mit Oxalester. Drahtförmiges metallisches Natrium wirkte zwar auf eine ätherische Lösung von Ameisensäureäthylester und Phenyl-buttersäureester ein, doch war die Ausbeute an dem gewünschten Kondensationsprodukt sehr gering, da der größte Teil des Gemisches verharzte. Kaliumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung versagte völlig, denn man erhielt die angewandten Ester fast quantitativ zurück. Natriumamid lieferte ein Säureamid.

Leidlichen Erfolg hatte man endlich, als man Phenylbuttersäureester und Ameisensäureamylester mit alkoholfreiem Natriumäthylat in ätherischer Lösung kondensierte; die Ausbeute ließ freilich auch bei dieser Arbeitsweise sehr zu wünschen übrig.

Dagegen ließ sich der so erhaltene α-Oxymethylen-γ-phenyl-buttersäureäthylester (IV) durch konzentrierte Schwefelsäure ebenso glatt in eine Dihydro-naphthoesäure verwandeln, wie das Oxalylderivat in die entsprechende Dicarbonsäure. Auf die genannte Säure wird im zweiten Abschnitt näher eingegangen werden.

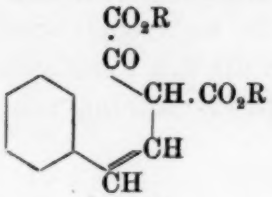


Ein Homologes des eben erwähnten Oxymethylenderivates ist der β-Phenyläthyl-acetessigsäureäthylester (V), den man leicht aus Natracetessigester und Phenyl-äthylbromid gewinnt. Auch diese Substanz ist ihrem spektrochemischen Verhalten nach ganz überwiegend Keton, reagiert aber mit konzentrierter Schwefelsäure als Enol, indem sie unter Wasseraustritt glatt in die 3,4-Dihydro-1-methyl-naphthalin-2-carbonsäure (VI) übergeht. Da diese Säure ihren Wasserstoff viel leichter verliert als die oben besprochene, erhält man nur dann gute Ausbeuten an reiner Säure, wenn man bei tiefer Temperatur, etwa bei -15° oder -20°, arbeitet. Schon bei 0° bilden sich daneben größere Mengen der α-Methyl-β-naphthoesäure (VII), und bei noch höherer Temperatur ist sie das einzige Reaktionsprodukt. Beachtenswert ist, daß der Ester dieser Dihydrosäure selbst bei recht tiefen Temperaturen von der Schwefelsäure leicht verseift wird, während der Dihydronaphthalin-dicarbonsäureester viel widerstandsfähiger ist.

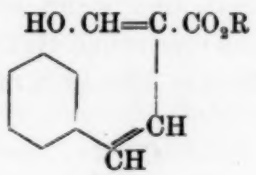
Entsprechend ihrer größeren Empfindlichkeit wird die Dihydro-methyl-naphthoesäure von Brom schon bei Zimmertemperatur rasch zu dem echten Naphthalinderivat oxydiert. Ebenso leicht kann sie mit Natriumamalgam zur Tetrahydrosäure reduziert werden. Auch von dieser Substanz konnte keine raumisomere Form gewonnen werden, da sie beim Erhitzen mit Salzsäure auf hohe Temperatur gleichfalls gänzlich zersetzt wurde.

Während in den bisher besprochenen Beispielen der Ringschluß sich regelmäßig mit größter Leichtigkeit vollzog, blieb er in anderen Fällen, wo man ihn gleichfalls mit Sicherheit erwartet hatte, aus.

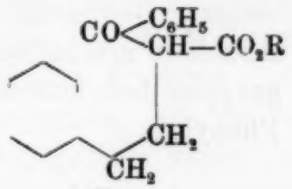
Dies war beispielsweise beim α-Oxalyl-β-benzal-propionsäureäthylester (VIII) der Fall. Dieser Körper entsteht durch Kondensation von „γ-Phenyl-isocrotonsäureester“ und Oxalester unter dem Einfluß von Kaliumäthylat, und zwar verläuft die Reaktion viel lebhafter und glatter als die entsprechende mit γ-Phenyl-buttersäureester; die Doppelbindung erhöht also in bekannter Weise die Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome in der Methylengruppe. Das Oxalylderivat war zunächst ein Öl, verwandelte sich aber beim Stehen zum Teil in schöne Krystalle, die in reinem Zustand die richtige prozentische Zusammensetzung besaßen; bei weiterem Stehen zer-



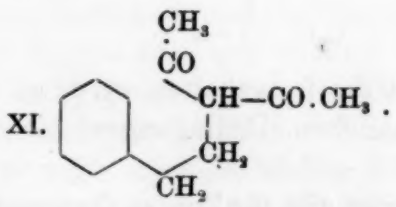
VIII.



IX.



X.



XI.

flossen sie wieder. Aus dem Verhalten sowohl des Ols wie der festen Substanz gegen Alkali, Eisenchlorid und Brom ging nicht klar hervor, wie das Verhältnis von Keton zu Enol in den einzelnen Produkten war, doch deuteten die Erscheinungen

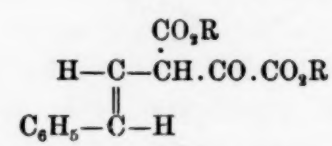
mehr darauf hin, daß die Verbindung wenig Neigung zur Enolbildung besitzt.

Möglicherweise hängt damit zusammen, daß die Umwandlung des Esters in die Naphthalin-1,2-dicarbonsäure nicht gelang. Ließ man die Substanz in konzentrierter Schwefelsäure 1 Stunde bei -10^0 oder 0^0 oder $+20^0$ stehen, so schieden sich beim Aufgießen auf Eis regelmäßig schmierige, gelbe Massen ab, die nur zum Teil alkalilöslich waren und auch durch längeres Kochen mit alkoholischem Alkali nicht wesentlich verändert wurden. Eine einheitliche krystallinische Verbindung konnte nicht herausgearbeitet werden.

Mehrfache Behandlung mit Phosphorpentoxyd in siedendem Benzol ließ das Oxalylderivat unverändert.

Auch ein Versuch, aus dem Ester ein Säurechlorid zu gewinnen und dieses dann mit Aluminiumchlorid in ein Naphthalinderivat zu verwandeln, hatte keinen Erfolg.

Der Unterschied im Verhalten des Oxalyl-phenyl-buttersäureesters und des Oxalyl-benzal-propionsäureesters in der Frage des Ringschlusses ist nicht unverständlich. Denn die biegsame gesättigte Seitenkette der ersten Verbindung wird stets eine Lage zum Benzolkern einnehmen können, in der die Enolform Wasser abspalten kann. Die Doppelbindung im zweiten Körper läßt dagegen den Bestandteilen des Moleküls weniger Bewegungsfreiheit, und wenn man die wahrscheinliche Annahme macht, daß aus sterischen Gründen die mit Carboxylgruppen beladene Hälfte des Moleküls die trans-Stellung zum Phenyl



aufsucht und in ihr festgehalten wird, so versteht man, daß es unter den üblichen Bedingungen nicht zum Ringschluß kommt

Ganz ähnliches gilt für den α-Oxymethylen-β-benzalpropionsäureäthylester (IX). Die Kondensation des „Phenylisocrotonsäureesters“ mit Ameisensäureester in Gegenwart von Kaliumäthylat verläuft, wenn man nicht kühlt, mit großer Heftigkeit und ist nach wenigen Minuten beendet. Als Oxy-

methylenderivat zeigt das Kondensationsprodukt das Verhalten eines Enols, aber trotzdem konnte es ebenfalls nicht in glatter Weise in die erwartete β-Naphthoesäure übergeführt werden. Unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen entstanden teils feste, teils harzige Produkte, die bald sauren, bald esterartigen Charakter besaßen, doch waren alle Reinigungsversuche vergeblich. Anscheinend besteht auch bei diesem Körper, vielleicht gleichfalls aus dem oben angedeuteten Grunde, wenig Neigung zum Ringschluß, und die Schwefelsäure wirkt vorzugsweise polymerisierend.

Da sich aus dem Phenyläthyl-acetessigester ohne Schwierigkeit eine hydrierte Methyl-naphthoesäure gewinnen läßt, schien es möglich, ausgehend von dem entsprechend gebauten α-[β-Phenyl-äthyl]-benzoylessigsäureäthylester (X) zur 3,4-Dihydro-1-phenyl-naphthalin-2-carbonsäure zu gelangen. Der leicht erhältliche Ester erwies sich jedoch sehr widerstandsfähig gegen konzentrierte Schwefelsäure, denn bei einer Reihe von Versuchen wurde er stets fast unverändert zurückgewonnen. Ob dies darauf beruht, daß die Ketoform des Esters anscheinend recht beständig ist, oder ob die Phenylgruppe durch ihre Raumerfüllung den Ringschluß erschwert, muß dahingestellt bleiben.

Die Struktur des Esters wurde dadurch bewiesen, daß er beim Kochen mit dünner Lauge in das 1,4-Diphenyl-butanon-(1), $C_6H_5.CH_2.CH_2\ CH_2.CO.C_6H_5$, überging, das durch sein Semicarbazon charakterisiert wurde. Die Säurespaltung trat unter den eingehaltenen Bedingungen kaum ein.

Endlich wurde noch versucht, statt eines Ketonsäureesters ein Diketon in ein Naphthalinderivat überzuführen. Zu diesem Zweck wurde aus Kalium-acetylaceton und Phenyläthylbromid das 3-[β-Phenyläthyl]-acetylaceton (XI) dargestellt, das seinen Reaktionen nach ein Gemisch von Keton und Enol war. Wider Erwarten versagte auch bei diesem Körper die Reaktion, denn selbst wenn man konzentrierte Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur auf ihn einwirken ließ, blieb er unverändert. Daß das Diketon als Enol reagieren kann, bewies die glatte Bildung eines Pyrazolderivates bei der Umsetzung mit Semicarbazid. Warum der Ersatz der Carboxäthylgruppe im

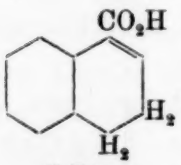
entsprechenden Acetessigesterderivat durch eine Acetylgruppe die Fähigkeit zum Ringschluß so tiefgreifend beeinflußt, vermögen wir vorläufig nicht befriedigend zu erklären.

Die Gesamtheit der im vorstehenden skizzierten Versuche läßt erkennen, daß das untersuchte Verfahren in einer Anzahl von Fällen hydrierte Naphthalinderivate, die auf anderen Wegen schwer zugänglich sind, in vortrefflicher Ausbeute liefert und vor allem dort praktische Bedeutung besitzt, wo die Ausgangsmaterialien leicht zugänglich sind. Allgemein anwendbar ist die Methode jedoch nicht; an der Hand der besprochenen Beispiele wird man jetzt einigermaßen voraussehen können, in welchen Fällen die Arbeitsweise Erfolg verspricht, und in welchen man nicht auf sie rechnen darf.

II. Konstitution und spektrochemisches Verhalten von Dihydro-naphthoesäuren.

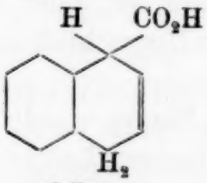
Von der α- und β-Naphthoesäure sind theoretisch je drei strukturisomere Dihydrosäuren mit der Doppelbindung im carboxylhaltigen Ring denkbar:

XII.



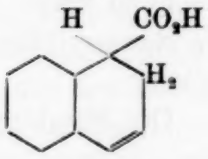
Δ^1-Säure
Schmp.: 121°
stabil

XIII.



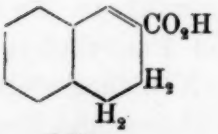
Δ^2-Säure
86°
labil

XIV.



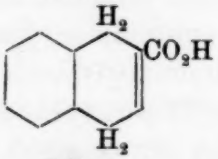
Δ^3-Säure
unbekannt

XV.



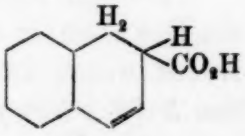
Δ^1-Säure
Schmp.: 118°
stabil

XVI.



Δ^2-Säure
162°
labil/stabil

XVII.



Δ^3-Säure
101°
labil

Von den beiden bekannten Dihydro-α-säuren legte Baeyer[1]) dem Isomeren vom Schmp. 121° sowohl aus theo-

[1]) Ann. Chem. **266**, 169 (1891).

retischen Gründen als auch auf Grund des Oxydationsverlaufs die Formel XII einer Δ^1-Säure bei. Für das labile Isomere hielt er Formel XIII für wahrscheinlich, ohne sie bestimmt beweisen zu können. Andere Autoren lassen gleichfalls die Frage nach der Konstitution dieser Säure offen oder vertreten verschiedene Ansichten.[1])

Auch von den zweifach hydrierten β-Naphthoesäuren waren lange Zeit nur die bei 162° und 101° schmelzenden Isomeren bekannt. Für die letztere Verbindung machte Baeyer die Formel XVII wahrscheinlich, konnte jedoch nicht entscheiden, ob die Säure vom Schmp. 162° die Δ^1- oder die Δ^2-Säure ist.

Durch sorgfältige Untersuchungen, namentlich über die Dibromide der verschiedenen Säuren, haben Kamm und Mc Clugage, sowie Derick und Kamm[2]) nachgewiesen, daß die vier altbekannten Dihydronaphthoesäuren den oben für sie angegebenen Formeln entsprechen; außerdem gelang es Derick und Kamm, das noch fehlende dritte Isomere der β-Reihe, die Säure vom Schmp. 118°, zu gewinnen und ihre Konstitution — Formel XV — zu beweisen. Bestätigt wird diese Auffassung durch die oben erwähnte Synthese dieser Säure aus dem α-Oxymethylen-γ-phenyl-buttersäureester (IV).

Vergleicht man die Strukturformeln der hier besprochenen sechs Dihydro-naphthoesäuren miteinander, so erkennt man, daß sie sich in ihrem spektrochemischen Verhalten charakteristisch unterscheiden müssen. Es schien daher angezeigt, den chemischen Konstitutionsbeweis durch eine optische Untersuchung nachzuprüfen und — voraussichtlich — zu sichern.

Von den drei α-Säuren sollte die noch unbekannte Δ^3-Säure (XIV) die höchsten Exaltationen aufweisen, denn ihr Molekül enthält eine ungestörte „aktive“ Konjugation. Die Verbindung läßt sich ihrem Bau nach optisch dem Styrol $C_6H_5.CH:CH_2$, vergleichen, für das $E\Sigma_{Refr.} = +1{,}10$ und $E\Sigma_{Disp.} = +45\,\%$ gefunden wurde. Ähnliche Werte sind daher auch für die Δ^3-α-Säure zu erwarten.

Die Δ^1-Säure (XII) besitzt auch eine „aktive“ Konjugation,

---

[1]) Literatur vgl. Kamm u. Mc Clugage, Am. Soc. 38, 419 (1916).
[2]) Am. Soc. 38, 400 (1916).

jedoch eine gestörte. Indessen schafft der störende Substituent, das Carboxyl, eine neue Konjugation, es liegt also eine gekreuzte Konjugation vor. Die optische Wirkung einer gekreuzten Konjugation im Verhältnis zu einer ungestörten einfachen wechselt je nach der Art der Konjugation und der Natur des störenden Substituenten. Ist dieser eine Carboxyl- oder Carboxäthylgruppe, so pflegt er mehr nach der negativen Seite zu wirken; die spektrochemischen Exaltationen der Säure XII werden also vermutlich etwas niedriger sein als die des Isomeren XIV.

In der Δ^2-Säure (XIII) fehlt jede aktive Konjugation; sie muß sich also wie ein gewöhnliches Benzolderivat, d. h. annähernd optisch normal verhalten.

In der Δ^1-β-Säure (XV) bildet die Carboxylgruppe mit der anstoßenden Doppelbindung und einer Doppelbindung des Kerns eine „gehäufte“ Konjugation von der Art, wie sie z. B. in den α-Alkyl-zimtsäuren vorliegt. Für den α-Methyl-zimtsäureäthylester ist $E\Sigma_{Refr.} = +1{,}66$ und $E\Sigma_{Disp.} = +77\%$;[1]) ähnlich hohe Exaltationen muß also auch der Ester jener Dihydronaphthoesäure besitzen.

In der Δ^2-Säure (XVI) ist nur eine einfache Konjugation — zwischen der Carboxylgruppe und der isolierten Doppelbindung — vorhanden, die zudem gestört ist. Analogien bieten die Ester der α-Alkyl-Δ^1-fettsäureester, für die im Mittel $E\Sigma_{Refr.} = +0{,}38$ und $E\Sigma_{Disp.} = +17\%$ gefunden wurde.[2]) Die isomeren Säuren XV und XVI und ihre Derivate müssen sich also sehr stark in ihren optischen Konstanten unterscheiden.

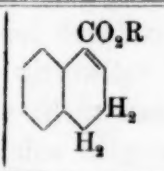
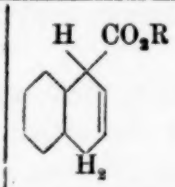
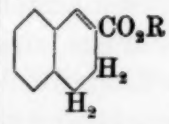
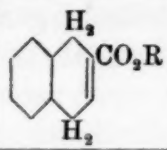
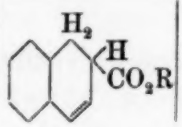
Die Δ^3-Säure (XVII) endlich muß eine mittlere Stellung einnehmen, da sie, ebenso wie die entsprechende α-Säure, optisch mit dem Styrol zu vergleichen ist, dessen $E\Sigma$-Werte bereits oben angegeben wurden.

Da, mit einer Ausnahme, die besprochenen Säuren über 100° schmelzen und daher mit der üblichen Apparatur nicht in homogenem Zustand optisch untersucht werden können, haben wir die Äthylester dieser Säuren, die sämtlich flüssig sind, als Untersuchungsmaterial benutzt. Im folgenden geben

---

[1]) Ann. Chem. **413**, 255 (1916).
[2]) Ann. Chem. **432**, 91 (1923).

wir eine Übersicht über die wichtigsten Konstanten dieser Verbindungen.

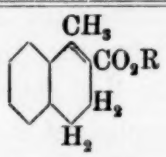
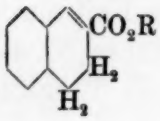
Nr.	Formel	Siedep.$_{15}$	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
1		183°	1,102	1,559	+0,74	+0,79	+39%	+ 41%
2		164°	1,089	1,535	+0,07	+0,05	+ 5%	+ 5%
3		163°	1,093	1,578	+1,71	+1,85	+99%	+111%
4		167°	1,102	1,552	+0,43	+0,47	+25%	—
5		157°	1,085	1,551	+0,82	+0,87	+37%	+ 40%

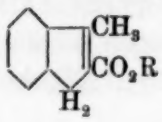
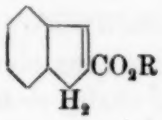
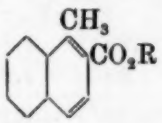
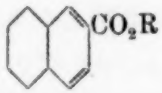
Die Zahlen der Tabelle bestätigen in vollem Maß die Erwartungen und damit die auf Grund der chemischen Untersuchungen aufgestellten Formeln. Tatsächlich übertrifft die Δ^1-β-Säure (Nr. 3) dank ihrer gehäuften Konjugation die übrigen Isomeren in ihren Exaltationen bei weitem, während die konjugationsfreie Δ^2-α-Säure (Nr. 2) das andere Extrem bildet. Die beiden dem Styrol verwandten Verbindungen: die Δ^1-α-Säure (Nr. 1) und die Δ^3-β-Säure (Nr. 5) sind nicht nur diesem, sondern auch unter sich optisch recht ähnlich, die gekreuzte Konjugation mit der Carboxäthylgruppe unterscheidet sich in ihrer spektrochemischen Wirkung also in diesem Fall nur wenig von der einfachen Konjugation. Auch die Δ^2-β-Säure (Nr. 4) zeigt genau das ihrer Struktur entsprechende optische Verhalten.

Sobald über die Stellung der Carboxylgruppe in einer dieser oder ähnlicher Säuren kein Zweifel besteht, kann daher die Struktur der Verbindung aus den $E\Sigma$-Werten ihrer Ester unzweideutig bestimmt werden. Die Dihydronaphthoesäuren bieten ein neues lehrreiches Beispiel dafür, daß unter günstigen Umständen langwierige chemische Untersuchungen durch leicht auszuführende physiko-chemische Bestimmungen vollwertig ersetzt werden können. Zum mindesten sollte man nicht versäumen, die Ergebnisse der chemischen Forschung in solchen Fällen durch die Hilfsmittel der Physik zu bestätigen und dadurch weiter zu sichern.

In manchen Körpergruppen bestehen bekanntlich auch gesetzmäßige Beziehungen zwischen der Struktur der einzelnen Verbindungen und den Werten ihrer Siedepunkte, Dichten und Indices. Im vorliegenden Fall kann man aus diesen einzelnen Konstanten nur in recht beschränktem Maß Schlüsse ziehen, da hier zu viele Faktoren, die auf jene Größen Einfluß haben, ins Spiel kommen, und sich in ihren Wirkungen kreuzen und überdecken. Wie bei anderen Gelegenheiten mehrfach gezeigt wurde, sind bald die Einzelkonstanten, bald die aus ihnen abgeleiteten Mol-Refraktionen und -Dispersionen mit den zugehörigen $E\Sigma$-Werten von größerem Wert für die Zwecke der Konstitutionserforschung.

Um zum Schluß noch auf das spektrochemische Verhalten der 3,4-Dihydro-1-methyl-naphthalin-2-carbonsäure und der aus ihr durch Oxydation entstehenden α-Methyl-β-naphthoesäure kurz einzugehen, stellen wir hier die $E\Sigma$-Werte ihrer Äthylester mit denen der entsprechend gebauten methylfreien Verbindungen sowie eines analogen Paares von Indenderivaten zusammen.

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
	+ 1,33	+ 1,43	+ 78 %	+ 89 %
	+ 1,71	+ 1,83	+ 99 %	+ 111 %

Formel	E Σ_α	E Σ_D	E($\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$)	E($\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$)
	+ 1,53	+ 1,64	+ 84 %	+ 94 %
	+ 1,83	+ 1,95	+ 90 %	—
	+ 1,60	+ 1,70	+ 73 %	+ 79 %
	+ 1,83	+ 1,94	+ 76 %	+ 80 %

Man erkennt bei den hydroaromatischen Substanzpaaren, daß Methyl als störender Substituent das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen etwas herabsetzt, jedoch verhältnismäßig wenig. Noch geringer ist sein Einfluß bei den echten Naphthalinabkömmlingen. Beides steht im Einklang mit früheren Beobachtungen; den seinerzeit gegebenen Darlegungen ist daher nichts hinzuzufügen.[1])

Experimenteller Teil.

1. 3,4-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure.

Als Ausgangsmaterial diente γ-Phenyl-butylalkohol der Firma Schimmel u. Co. An einem zuvor im Vakuum destillierten Präparat wurden folgende Konstanten bestimmt:

$d_4^{21,0} = 0{,}9999$. — $d_4^{20} = 1{,}001$; Brühl[2]): 1,008. — $n_\alpha = 1{,}52202$, $n_{He} = 1{,}52648$, $n_\beta = 1{,}53732$, $n_\gamma = 1{,}54690$ bei 21,0°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5269$; Brühl: $n_D = 1{,}5357$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{12}O'F_3$ (136,10)	41,40	41,69	0,92	1,47
Gef.	41,51	41,81	1,02	1,65
E M	+0,10	+0,12	+0,10	+0,18
E Σ	+0,07	+0,09	+11 %	+12 %

[1]) Vgl. z. B. Ann. Chem. **408**, 261 ff. (1915); **422**, 202 ff. (1921); **430**, 231 ff. (1923). [2]) Ann. Chem. **200**, 141 (1880).

Der Phenyl-propylalkohol wurde nach bekannten Methoden in das entsprechende Bromid und Cyanid verwandelt und dieses dann in den γ-Phenyl-buttersäureäthylester übergeführt. Die Ausbeuten bei den einzelnen Operationen schwankten zwischen 74 % und 95 % der Theorie; aus 100 g Alkohol erhielt man rd. 80 g Ester.

Folgende Konstanten des Esters wurden bestimmt:

$Sdp._{12} = 135—136^0$. — $d_4^{19,45} = 1,0015$. — $d_4^{20} = 1,001$. — $n_\alpha = 1,49028$, $n_{He} = 1,49396$, $n_\beta = 1,50317$, $n_\gamma = 1,51110$ bei 19,45°. — $n_{He}^{20} = 1,4937$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{16}O^{<}O''\Gamma_3$ (192,13)	55,32	55,67	1,15	1,84
Gef.	55,49	55,85	1,24	1,99
E M	+0,17	+0,18	+0,09	+0,15
E Σ	+0,09	+0,09	+ 8 %	+ 8 %

α-Oxalyl-γ-phenyl-buttersäureäthylester (I). Zu einer Lösung von 3 g Kalium in einem Gemisch von 9 g Alkohol und 100 ccm Äther — beide völlig wasserfrei — gibt man nach dem Erkalten 15—20 g Oxalester und nach $^1/_2$ Stunde 15 g Phenylbuttersäureester. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot, und nach 4—5 Stunden beginnt die Abscheidung des Kondensationsproduktes, die nach Stehen über Nacht vollendet ist. Man wäscht das abfiltrierte Kaliumsalz mit viel trocknem Äther, zersetzt es mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure, trocknet das ausgeschiedene Öl in Äther und verdampft diesen, wobei der Ester als farbloses Öl zurückbleibt. Die Ausbeute beträgt 85—90 % der Theorie.

0,1816 g gaben 0,4370 CO_2 g und 0,1168 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_5$:		Gefunden:
C	65,7	65,6 %
H	6,9	7,2 „ .

$d_4^{15,4} = 1,1165$; daraus $d_4^{15,75} = 1,1162$. — $d_4^{20} = 1,112$ — $n_\alpha = 1,49164$, $n_{He} = 1,49526$, $n_\beta = 1,50439$ bei 15,75°. — $n_{He}^{20} = 1,4933$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{16}H_{20}O_2^{<}O_3''\Gamma_3$ (Keton) (292,16)	75,36	75,80	1,46
„ „ $C_{16}H_{20}O'O_2^{<}O_2''\Gamma_4$ (Enol)	76,38	76,85	1,55
Gef.	75,90	76,36	1,66
E M für Keton	+0,54	+0,56	+0,20
„ „ Enol	−0,48	−0,49	+0,11
E Σ „ Keton	+0,18	+0,20	+14 %
„ „ Enol	−0,16	−0,17	+ 7 %

Die spektrochemischen Konstanten sprechen dafür, daß die Substanz ganz überwiegend aus Keton besteht, jedoch löst sie sich leicht in Natronlauge und Soda und gibt mit Eisenchlorid eine starke Enolreaktion, erinnert also in ihrem Gesamtverhalten an den Acetessigester.

Unter 15 mm Druck ging das Öl konstant bei 178° über, das Destillat löste sich jedoch nur noch zum kleinen Teil in Natronlauge und nach wiederholter Destillation war es völlig unlöslich geworden. Man verseifte das Produkt in der Kälte durch Natronlauge und erhielt beim Ansäuern eine Säure, die bei 129° schmolz. In der Literatur[1]) ist der Schmelzpunkt der β-Phenyl-äthyl-malonsäure zu 130—131° (korr.), bei raschem Erhitzen, angegeben.

Diäthylester der 3,4-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure (II). Man trägt den Oxalyl-phenylbuttersäureester langsam in die 8fache Menge konzentrierter Schwefelsäure, die auf — 15° abgekühlt ist, ein, läßt $1^1/_2$—2 Stunden stehen, gießt auf Eis, saugt den weißen Niederschlag ab, kocht ihn mehrmals mit niedrig siedendem Ligroin aus und krystallisiert die Substanz schließlich aus Methylalkohol um. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

Glänzende, dünne Blättchen vom Schmp. 73°. Schwer löslich in Alkohol und Benzin, leicht in Benzol. Entfärbt in der Kälte Kaliumpermanganat nicht.

0,0992 g gaben 0,2556 g CO_2 und 0,0614 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_4$:		Gefunden:
C	70,0	70,3 %
H	6,6	6,9 „ .

α-Monoäthylester. In eine siedende alkoholische Lösung des eben beschriebenen Esters ließ man vorsichtig 2n-Natronlauge tropfen, bis 1 Äquivalentgewicht verbraucht war, dampfte den Alkohol darauf ab, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf und trocknete es. Nach dem Verjagen des Äthers hinterblieb ein Öl, das beim Reiben erstarrte. Das gleiche Produkt erhielt man auch, wenn man von vornherein äquimolekulare Mengen von neutralem Ester und Ätznatron in alkoholischer

[1]) E. Fischer u. Schmitz, Ber. 39, 2211 (1906).

Lösung kochte. Aus stark verdünntem Alkohol oder ebensolcher Essigsäure konnte der Körper umkrystallisiert werden.

Nadeln vom Schmp. 117—118°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,1468 g verbrauchten 5,79 ccm n/10-$Ba(OH)_2$, statt ber. 5,97 ccm.

Wurde das Anhydrid der Dicarbonsäure (s. unten) einige Stunden mit einem großen Überschuß von absolutem Alkohol gekocht und dieser dann verjagt, so blieb ein Öl zurück, das nach längerem Stehen im Vakuum unter Kühlung zu einer weißen Masse erstarrte. Während die auf dem anderen Wege gewonnenen Rohprodukte bei 108—110° schmolzen und sich rasch auf den angegebenen konstanten Schmelzpunkt bringen ließen, schmolz dieses unscharf bereits bei 90—96°, und erst durch wiederholtes Umkrystallisieren gelang es, ein bei 117° schmelzendes Produkt zu erhalten, das mit dem ersten identisch war.

Das Rohprodukt besaß die Zusammensetzung eines sauren Äthylesters, wie folgende Titration zeigt:

0,1858 g verbrauchten 7,73 ccm n/10-$Ba(OH)_2$, statt ber. 7,55 ccm.

Der vermutlich neben der α-Verbindung entstandene isomere β-Äthylester konnte nicht in reinem Zustand isoliert werden.

Dimethylester. Wurde aus dem Silbersalz der Säure durch Erwärmen mit Jodmethyl in ätherischer Aufschlämmung erhalten.

Farblose Krystalle aus Methylalkohol oder Schwerbenzin. Schmp. 55—56°. Ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Mitteln.

0,0968 g gaben 0,2420 g CO_2 und 0,0482 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_4$:		Gefunden:
C	68,3	68,2 %
H	5,7	5,6 „ .

Anhydrid. Man arbeitet wie bei der Darstellung des Diäthylesters, jedoch bei Zimmertemperatur. Das in quantitativer Ausbeute gewonnene Rohprodukt ist bereits nahezu rein.

Lange, weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 125—126°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Schwerbenzin. Von kalter Natronlauge wird die

Substanz nicht aufgenommen, dagegen leicht von heißer. Kaliumpermanganat wird von dem Körper entfärbt.

0,1123 g gaben 0,2956 g CO_2 und 0,0434 g H_2O.
0,1072 g „ 0,2840 g CO_2 „ 0,0382 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_8O_3$:		Gefunden:	
C	72,0	71,8	72,3 %
H	4,0	4,3	4,0 „ .

3,4-Dihydronaphtalin-1,2-dicarbonsäure. Die Alkalisalze der Säure entstehen leicht, wenn man das Anhydrid oder einen der beschriebenen Ester in der Wärme mit einem Überschuß von Lauge behandelt. Auf Zusatz von Mineralsäure zur konzentrierten wäßrigen Lösung eines Salzes fällt die Säure zunächst ölig aus, erstarrt aber beim Reiben und kann aus Wasser umkrystallisiert werden. Zweckmäßig läßt man die Temperatur hierbei nicht über 50—60° steigen, da sich sonst leicht Anhydrid bildet.

Die Verbindung scheidet sich als krystallinisches Pulver ab und schmilzt bei 134—135°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich in Wasser, fast unlöslich in Benzol. Kaliumpermanganat greift langsam an.

0,1433 g gaben 0,3482 g CO_2 und 0,0619 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4$;		Gefunden:
C	66,0	66,2 %
H	4,6	4,8 „ .

0,1200 g verbrauchten 10,75 ccm n/10-$Ba(OH)_2$, statt ber. 11,0 ccm.

Das Silbersalz fällt als farbloses Pulver aus, wenn man eine durch Ammoniak neutralisierte Lösung der Säure mit Silbernitrat versetzt.

0,3905 g gaben 0,1942 g Ag.

Berechnet für $C_{12}H_8O_4Ag_2$:		Gefunden:
Ag	50,0	49,7 %.

Als eine Lösung der Säure in Natronlauge 6—7 Stunden mit Ferricyankalium auf dem Wasserbade erwärmt wurde, fand keine Einwirkung statt. Zur Dehydrierung erhitzte man deshalb das Anhydrid der Dihydrosäure mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Brom und etwas Eisessig 2 bis 3 Stunden im Rohr auf 100°. Das erhaltene Produkt schmolz roh bei 159—160°, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus

Eisessig bei 167°. Cleve[1]) fand den Schmelzpunkt des Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrids bei 165°. Die aus dem Anhydrid durch Kochen gewonnene Säure schmolz bei 172°; Cleve gibt 175° an, doch ist der Schmelzpunkt von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig, da die Säure beim Schmelzen in ihr Anhydrid übergeht.

1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure (III). Zu einer Lösung von 5 g der Dihydrosäure in der berechneten Menge Natronlauge und 100 ccm Wasser gab man bei Zimmertemperatur nach und nach 400 g $2^1/_2$ proz. Natriumamalgam. Nach 3—4 Stunden zeigte die Probe mit Permanganat an, daß die Reduktion vollendet war. Beim Abkühlen der heiß angesäuerten Lösung fiel die Tetrahydrosäure in langen, glänzenden, weißen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der Substanz schwankt besonders stark je nach der Art des Erhitzens. Eine Probe, die in ein Bad von 190° eingetaucht wurde, schmolz bei 193°; erhitzte man allmählich von Zimmertemperatur an, so konnte man schon von 173° an Schmelzen beobachten.

Mäßig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, sowie in heißem Wasser, aus dem die Substanz gut umkrystallisiert werden kann; leicht in Aceton, schwer in Benzol.

0,1224 g gaben 0,2922 g CO_2 und 0,0600 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$:		Gefunden:
C	65,4	65,1 %
H	5,5	5,5 „ .

0,2694 g verbrauchten 24,2 ccm n/10-$Ba(OH)_2$, statt ber. 24,5 ccm.

Als man die Säure $^1/_4$ Stunde im Ölbad auf 220—230° erhitzte, bildete sich ein braunes, schwer erstarrendes Öl, das von Natronlauge in der Hitze nicht aufgenommen wurde. Da offenbar der Sauerstoff der Luft schädlich gewirkt hatte, erhitzte man nunmehr eine Probe der Säure im Wasserstoffstrom unter einem Druck von 15—20 mm $^1/_4$ Stunde auf 190—200°. Das entstandene farblose Öl erstarrte beim Verreiben mit wenig Äther rasch zu einer weißen Masse, die sich aus Methylalkohol umkrystallisieren ließ.

---

[1]) Ber. 25, 2477 (1892).

Das Anhydrid der Tetrahydrosäure bildet glänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 66—67°. Leicht löslich in Eisessig, kaum in Benzol.

0,1692 g gaben 0,4430 g CO_2 und 0,0768 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3$:		Gefunden:
C	71,3	71,4 %
H	5,0	5,1 „ .

Durch Behandeln mit Natronlauge und Salzsäure erhält man aus dem Anhydrid die ursprüngliche Säure zurück.

Das gleiche Anhydrid entsteht, wenn man die Säure einige Zeit mit Acetylchlorid kocht und dann den Überschuß des Chlorids verjagt.

Um wennmöglich die Säure in eine stereoisomere Form umzulagern, erhitzte man sie mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure einmal 3—4 Stunden auf 190°, ein anderes Mal 5 Stunden auf 160°, jedoch war in beiden Fällen der Rohrinhalt eine gänzlich verharzte und verkohlte Masse.

2. Dihydro-naphthoesäuren.

Die Δ^2-Dihydro-α-naphthoesäure (XIII) wurde genau nach der Vorschrift von Baeyer und Schoder[1]) dargestellt. Den Schmelzpunkt konnten wir nicht über 86—87° erhöhen, während die genannten Autoren 91° angeben. Auch Kamm und Mc Clugage[2]) fanden trotz sorgfältigster Reinigungsversuche den gleichen niedrigeren Schmelzpunkt.

Der in üblicher Weise mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellte Äthylester siedete unter 17 mm Druck bei 166° bis 167°.

$d_4^{19,6} = 1{,}0897$. — $d_4^{20} = 1{,}089$. — $n_\alpha = 1{,}53057$, $n_{He} = 1{,}53486$, $n_\beta = 1{,}54549$, $n_\gamma = 1{,}55458$ bei 19,6°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5347$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{14}O^{\cdot}O''\digamma_4$ (202,11)	57,23	57,62	1,26	2,04
Gef.	57,37	57,73	1,33	2,15
E M	+0,14	+0,11	+0,07	+0,11
E Σ	+0,07	+0,05	+5 %	+5 %

Um die labile Δ^2-Säure in die stabile Δ^1-Dihydro-α-naphtoesäure (XII) zu verwandeln, braucht man sie nach

[1]) Ann. Chem. 266, 176 (1891).

[2]) Am. Soc. 38, 425 (1916).

Kamm und McClugage (a. a. O., S. 427) nur $^1/_2$ Stunde mit 5 prozent. Kalilauge zu kochen. Wir können diese Angabe bestätigen; ebenso fanden wir den Schmelzpunkt der reinen Säure, wie jene Autoren, nicht bei 125° (Baeyer und Schoder), sondern bei 121°. Der Äthylester siedet unter 17 mm Druck bei 185—186°.

$d_4^{20,7} = 1{,}1014$; daraus $d_4^{20,2} = 1{,}1019$. — $d_4^{20} = 1{,}102$. — $n_\alpha = 1{,}55326$, $n_{He} = 1{,}55896$, $n_\beta = 1{,}57328$, $n_\gamma = 1{,}58642$ bei 20,2°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5591$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{14}O^cO''\urcorner_4$ (202,11)	57,23	57,62	1,26	2,04
Gef.	58,72	59,22	1,75	2,87
EM	+1,49	+1,60	+0,49	+0,83
$E\Sigma$	+0,74	+0,79	+39 %	+41 %

Die Darstellung des labilen Δ^3-Dihydro-β-naphthoesäure (XVII) geschah nach der Vorschrift von Baeyer und Besemfelder[1]), deren Angaben wir bestätigen können; nur fanden wir den Schmelzpunkt der Säure nicht bei 104°, sondern wie Derick und Kamm[2]) bei 101°.

Der Äthylester siedet unter 12 mm Druck bei 152—153°.

$d_4^{17,9} = 1{,}0868$; daraus $d_4^{18,2} = 1{,}0865$. — $d_4^{20} = 1{,}085$. — $n_\alpha = 1{,}54587$, $n_{He} = 1{,}55133$, $n_\beta = 1{,}56534$, $n_\gamma = 1{,}57811$ bei 18,2°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5505$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{14}O^cO''\urcorner_4$ (202,11)	57,23	57,62	1,26	2,04
Gef.	58,89	59,38	1,73	2,85
EM	+1,66	+1,76	+0,47	+0,81
$E\Sigma$	+0,82	+0,87	+37 %	+40 %

Die Δ^2-Dihydro-β-naphthoesäure (XVI), die in ihrer Beständigkeit zwischen der Δ^1- uud der Δ^3-Säure steht, wurde durch Reduktion der β-Naphthoesäure in der Hitze gewonnen[3]); den Schmelzpunkt fanden wir bei 162—163°, während sowohl Baeyer und Besemfelder, wie Derick und Kamm (a. a. O., S. 411) ihn zu 161° angeben.

Der Äthylester siedet unter 12 mm Druck bei 163°.

---

[1]) Ann. Chem. **266**, 188 (1891).

[2]) Am. Soc. **38**, 409 (1916).

[3]) Baeyer u. Besemfelder, a. a. O., S. 193.

$d_4^{16,2} = 1{,}1061$. — $d_4^{20} = 1{,}202$. — $n_\alpha = 1{,}54880$, $n_{He} = 1{,}55396$, $n_\beta = 1{,}56676$ bei 16,2°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5523$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{19}O_2'O''\Gamma_4$ (202,11)	57,23	57,62	1,26
Gef.	58,10	58,56	1,57
E M	+0,87	+0,94	+0,31
E Σ	+0,43	+0,47	+25 %

α-Oxymethylen-γ-phenyl-buttersäureäthylester (IV). Von den verschiedenen Versuchen zur Darstellung dieses Körpers beschreiben wir nur das Verfahren, das sich als das vorteilhafteste erwies. Zu frisch bereitetem, absolut alkoholfreiem Natriumäthylat aus 3,6 g Natrium, das in absolutem Äther aufgeschlämmt wird, gibt man 30 g γ-Phenylbuttersäureester und 12 g Ameisensäureamylester. In einigen Stunden löst sich das Äthylat zum größten Teil auf; dafür beginnt sich ein anderer Körper abzuscheiden. Man läßt über Nacht stehen und arbeitet dann in bekannter Weise auf. Die Ausbeute beträgt etwa 30% der Theorie.

Das Oxymethylenderivat ist ein farbloses Öl, das sich glatt in Natronlauge und Soda löst und mit Eisenchlorid eine starke blaurote Färbung gibt.

Zur Umwandlung in die Δ^1-Dihydro-β-naphthoesäure (XV) trägt man das Enol in die 8fache Menge eiskalter konzentrierter Schwefelsäure ein, läßt etwa 1 Stunde stehen und gießt dann auf Eis. Sollte das Reaktionsprodukt ein Gemisch von Säure und Ester sein, so kocht man es einige Zeit mit alkoholischer Lauge. Die Säure ist nach 1—2maligem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure rein und besitzt den von Derick und Kamm (a. a. O., S. 411, 413) angegebenen Schmelzpunkt 118° oder 118—119°.[1]) Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Der Äthylester siedet unter 12 mm Druck bei 159—160°.

4,142 mg gaben 11,72 mg CO_2 und 2,56 mg H_2O.
3,775 mg „ 10,71 mg CO_2 „ 2,33 mg H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2$:		Gefunden:	
C	77,2	77,2	77,4 %
H	7,0	6,9	6,9 „ .

[1]) Hückel und Goth [Ber. 57, 1287 (1924)], die diese Säure kürzlich neben anderen Produkten aus α-Tetralon-β-carbonsäureester gewannen, fanden den Schmelzpunkt bei 120°.

$d_4^{18.0} = 1{,}0950$. — $d_4^{20} = 1{,}093$. — $n_\alpha = 1{,}57134$, $n_{He} = 1{,}57919$, $n_\beta = 1{,}60038$, $n_\gamma = 1{,}62169$ bei 18,0°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5783$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{14}O^{\cdot}O''\lceil_4$ (202,11)	57,23	57,62	1,26	2,04
Gef.	60,68	61,36	2,51	4,30
E M	+3,45	+3,74	+1,25	+2,26
E Σ	+1,71	+1,85	+99 %	+111 %

3. 3,4-Dihydro-1-methyl-naphthalin-2-carbonsäure (VI) (Δ^1-α-Methyl-β-naphthoesäure).

α-[β-Phenyl-äthyl]-acetessigsäureäthylester (V). Zu einer Auflösung von 6,9 g Natrium in 130 ccm absolutem Alkohol gab man 39 g Acetessigester und 60 g β-Phenyl-äthylbromid, kochte das Gemisch 7 Stunden auf dem Wasserbade, dampfte den Alkohol ab, goß in Wasser, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf und trocknete über Natriumsulfat. Bei der Rektifikation ging der Ester unter 11 mm Druck bei 172–175° über; ein anderes Präparat hatte den Siedepunkt 175°. Die Ausbeute betrug 42 % der Theorie.

Die Substanz ist ein schwach gelbliches Öl, das sich in Natronlauge glatt löst und mit Eisenchlorid eine blaurote Färbung gibt.

$d_4^{23.8} = 1{,}0444$; daraus $d_4^{24.15} = 1{,}0441$. — $d_4^{20} = 1{,}048$. — $n_\alpha = 1{,}49260$, $n_{He} = 1{,}49636$, $n_\beta = 1{,}50548$, $n_\gamma = 1{,}51329$ bei 24,15°. — $n_{He}^{20} = 1{,}4982$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{18}O^{\cdot}O_2''\lceil_3$ (234,14)	64,52	64,91	1,30	2,09
Gef.	65,13	65,55	1,44	2,30
E M	+0,61	+0,64	+0,14	+0,21
E Σ	+0,26	+0,27	+11 %	+10 %

Die Konstanten lassen schließen, daß die Substanz im wesentlichen ein Keton ist und nur wenig Enol beigemengt enthält, ähnlich wie dies allgemein bei α-Alkyl-acetessigester der Fall ist.

Δ^1-α-Methyl-β-naphthoesäure (VI). Läßt man eine Lösung des Ketons in der 8fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure, die auf −15° abgekühlt ist, stehen, so sind schon nach etwa 20 Minuten Ringschluß und Verseifung im wesentlichen vollendet, doch empfiehlt es sich, das Gemisch

erst nach etwa 1 Stunde auf Eis zu gießen. Die abgeschiedene weiße Masse ist bereits nahezu reine Dihydrosäure; man verreibt sie mit Petroläther und krystallisiert sie aus Ligroin vom Siedep. 80—90° oder aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther um. Ist ein Gemisch von Dihydrosäure und α-Methyl-β-naphthoesäure entstanden, so kann man es durch Verreiben mit kaltem Benzol zerlegen, da die Dihydrosäure in diesem Mittel viel leichter löslich ist.

Die Dihydrosäure krystallisiert aus Benzol in kurzen, derben Prismen, aus verdünnter Essigsäure in langen, weißen Nadeln. Schmp.: 129—130°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, mäßig in Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin. Entfärbt Brom und Permanganat sofort.

3,572 mg gaben 10,08 mg CO_2 und 2,11 mg H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	76,6	76,9 %
H	6,4	6,6 „ .

Der Äthylester siedet unter 13 mm Druck bei 173°.

0,1620 g gaben 0,4592 g CO_2 und 0,1106 g H_2O.
0,2214 g „ 0,6312 g CO_2 „ 0,1479 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_2$:		Gefunden:	
C	77,7	77,3	77,8 %
H	7,5	7,6	7,5 „ .

I. $d_4^{15,6} = 1{,}0906$. — $d_4^{20} = 1{,}087$. — $n_\alpha = 1{,}56723$, $n_{He} = 1{,}57438$, $n_\beta = 1{,}59295$, $n_\gamma = 1{,}61143$ bei 15,6°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5724$.[1])
II. $d_4^{11,3} = 1{,}0937$. — $d_4^{20} = 1{,}085$. — $n_\alpha = 1{,}56874$, $n_{He} = 1{,}57580$, $n_\beta = 1{,}59443$, $n_\gamma = 1{,}61306$ bei 11,3°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5719$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{16}O{<}O''{>}_4$ (216,13)		61,83	62,24	1,33	2,15
Gef.	I	64,76	65,43	2,39	4,08
	II	64,72	65,36	2,38	4,07
E M (Mittel)		+2,91	+3,16	+1,06	+1,93
E Σ	„	+1,35	+1,46	+80 %	+90 %

α-Methyl-β-naphthoesäure (VII). Zu einer Lösung der Dihydrosäure in Schwefelkohlenstoff gab man die äquimolekulare Menge Brom im gleichen Mittel. Das Brom wurde rasch entfärbt und trotz Eiskühlung entwickelte sich bereits

[1]) Bestimmungen von Frl. Frühling.

Bromwasserstoff. Man erwärmte noch kurze Zeit zur Vollendung der Reaktion, schüttelte mit Natriumthiosulfat durch, dampfte ein und krystallisierte den Rückstand dreimal aus Tetrachlorkohlenstoff um.

Feine, weiße Nadeln aus Schwerbenzin. Schmp.: 177—178°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, mäßig in Benzol.

0,1176 g gaben 0,3338 g CO_2 und 0,0600 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$:		Gefunden:
C	77,4	77,4 %
H	5,4	5,7 „ .

Der Äthylester siedet unter 13 mm Druck bei 184°.

0,1655 g gaben 0,4750 g CO_2 und 0,0992 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	78,5	78,3 %
H	6,6	6,7 „ .

$d_4^{22,1} = 1,1103$. — $d_4^{20} = 1,113$. — $n_\alpha = 1,58638$, $n_{He} = 1,59408$, $n_\beta = 1,61423$, $n_\gamma = 1,63293$ bei 22,1°. — $n_D^{20} = 1,5950$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_4O^{\cdot}O''\overline{\ }_5$ (214,11)	61,33	61,77	1,43	2,29
Gef.	64,75	65,44	2,48	4,12
E M	+3,42	+3,67	+1,05	+1,82
E Σ	+1,60	+1,71	+ 73 %	+ 79 %

1,2,3,4-Tetrahydro-1-methyl-2-naphthoesäure. Zu einer Lösung von 1 g Dihydro-methyl-naphthoesäure in Natronlauge gab man 20 g 4 prozent. Natriumamalgam, ließ über Nacht stehen, nahm das beim Ansäuern ausfallende Öl in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und verdampfte den Äther. Das hinterbleibende Öl erstarrte beim Reiben zu einer weißen Masse, die man mehrfach aus Leichtbenzin umkrystallisierte. Glänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 83—84°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln, auch in heißem Wasser. Bei längerem Stehen wurde Permanganat durch die Substanz entfärbt.

0,1275 g gaben 0,3546 g CO_2 und 0,0866 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	75,8	75,9 %
H	7,4	7,6 „ .

Als eine Probe der Säure 3 Stunden mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 180° erhitzt wurde, trat starke Verkohlung ein.

4. Verschiedene Verbindungen.

Im folgenden sind Angaben über eine Reihe von Substanzen zusammengestellt, die bei erfolglos gebliebenen Versuchen zur Synthese gewisser Naphthalinderivate erhalten wurden.

α-Oxalyl-*β*-benzal-propionsäureäthylester (VIII). Der erforderliche sogenannte „*γ*-Phenyl-isocrotonsäureester" wurde nach den Angaben von Vorländer[1]) dargestellt. Zur Kondensation löste man 2,1 g Kalium in 6 g ganz absolutem Alkohol, verdünnte mit 60 ccm absolutem Äther und gab zunächst 10 g Oxalester und nach $^1/_2$ Stunde 10 g Benzal-propionsäureester hinzu. Wenige Minuten später begann sich das Kondensationsprodukt aus der dunkelbraun gefärbten Lösung abzuscheiden, die rasch zu einem dicken Krystallbrei erstarrte. Als man am nächsten Tag in der üblichen Weise aufarbeitete, erhielt man in reichlicher Menge ein hellgelbes, zähes Öl, das sich in Laugen auch bei langem Stehen nur wenig löste und mit Eisenchlorid nur eine ganz schwache Braunfärbung gab. Nach 2 Tagen schieden sich große, derbe Krystalle ab, die man auf Ton abpreßte und mehrfach aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisierte, der dabei auf etwa −20° abgekühlt wurde. So erhielt man weiße Nadeln, die bei 77—78° schmolzen und vermutlich die reine Ketoform des Oxalderivates darstellten, wenn auch bei einer Titration etwas mehr als 1 Molg. Brom verbraucht wurde. In allen organischen Mitteln sehr leicht löslich.

0,1120 g gaben 0,2721 g CO_2 und 0,0652 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_5$:		Gefunden:
C	66,2	66,3 %
H	6,3	6,5 „ .

Schon nach wenigen Stunden begannen die Krystalle klebrig zu werden und zerflossen im Laufe von etwa 2 Tagen zu einer zähen Masse, die ungefähr die Beschaffenheit des ursprünglichen Produktes besaß.

---

[1]) Ann. Chem. 345, 244 (1906).

Über Versuche, einen Ringschluß herbeizuführen, vgl. allgemeinen Teil.

α-Oxymethylen-β-benzal-propionsäureäthylester (IX). Die Kondensation des „Phenyl-isocrotonsäureesters" mit Ameisensäureester wurde ähnlich wie beim oben beschriebenen Versuch durchgeführt, doch mußte man im Anfang mit Eis kühlen, damit keine stürmische Reaktion eintrat. Später ließ man das Gemisch sich allmählich erwärmen und regelte die Temperatur so, daß die Umsetzung stets gleichmäßig verlief. Das Reaktionsprodukt war ein braun gefärbtes Öl das sich glatt in Natronlauge löste und sich mit Eisenchlorid lebhaft grün färbte. Aus 7 g Benzal-propionsäureester und 3,1 g Ameisensäureamylester wurden 6,7 g rohes Oxymethylenderivat gewonnen.

Über Versuche zum Ringschluß vgl. allgemeinen Teil.

α-[β-Phenyl-äthyl]-benzoyl-essigsäureäthylester (X). Ein Gemisch von 1,3 g Natrium in 10 g absolutem Alkohol, 10 g Benzoylessigester und 10 g Phenyläthylbromid kochte man bis zum Eintritt neutraler Reaktion (2—3 Stunden) und arbeitete dann in bekannter Weise auf. Man erhielt 7—8 g eines dicken, gelben Öls, das unter 11 mm Druck bei 225—230° überging. Mit Eisenchlorid färbte sich die Substanz schwach braun und war nur spurenweise in Alkali löslich. Permanganat und Brom wurden durch sie nicht entfärbt.

0,2765 g gaben 0,7799 g CO_2 und 0,1716 g H_2O.

Berechnet für $O_{19}H_{20}O_3$:		Gefunden:
C	77,0	76,9 %
H	6,8	6,9 „ .

4 g dieser Verbindung ließ man 1—2 Stunden in der achtfachen Menge auf −15° abgekühlter Schwefelsäure stehen und goß dann vorsichtig in Wasser. Das ausgeschiedene Öl siedete nach der Reinigung unter 11 mm Druck bei 222—224° und stimmte auch im übrigen mit dem Ausgangsmaterial überein. Daß in der Tat keine Wasserabspaltung stattgefunden hatte, wurde schließlich noch durch eine Verbrennung bestätigt.

0,3684 g gaben 1,0441 g CO_2 und 0,2224 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_3$:		Gefunden:
C	77,0	77,3 %
H	6,8	6,8 „ .

Versuche bei 0° und bei Zimmertemperatur verliefen in der gleichen Weise.

1,4-Diphenyl-butanon-(1). 0,5 g des Ketonsäureesters kochte man in sehr stark verdünnter alkoholischer Lösung mit etwa 2 Molg. Natron 3—4 Stunden auf dem Wasserbad, verjagte den Alkohol, nahm das zurückgebliebene Öl in Äther auf und trocknete über Natriumsulfat. Nach dem Verdampfen des Äthers erstarrte die Substanz beim Abkühlen und wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert.

Derbe, weiße Nadeln vom Schmp. 53—55°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Benzin.

0,1378 g gaben 0,4325 g CO_2 und 0,0917 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O$:		Gefunden:
C	85,7	85,6 %
H	7,2	7,4 „ .

Das Semicarbazon des Ketons bildete sich im Laufe von 1—2 Tagen und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzin bei 125—126°. Feine, weiße Nadeln. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

0,0569 g gaben 7,7 ccm N bei 20° und 741,5 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{19}ON_3$:		Gefunden:
N	15,0	15,0 % .

3-[β-Phenyl-äthyl]-acetylaceton (XI). Ein Versuch, Acetylaceton mit Phenyläthylbromid in siedendem Aceton mit Pottasche zur Umsetzung zu bringen, lieferte das gewünschte Produkt nur in mäßiger Ausbeute. Man erhitzte daher das trockne Kaliumsalz des Acetylacetons (14 g) mit dem Bromid (20 g) und wasserfreiem Aceton (30 g) 6 Stunden im Rohr auf 100°. Da die Reaktion noch alkalisch war, gab man weitere 10 g Bromid hinzu und erhitzte abermals etwa 6—7 Stunden. Obwohl die alkalische Reaktion auch jetzt noch nicht verschwunden war, arbeitete man auf und erhielt das Phenyl-äthyl-acetylaceton in etwa 50prozent. Ausbeute.

Schwach gelbliches Öl, das unter 19 mm Druck bei 172° bis 175° siedete. In Natronlauge löste sich die Substanz selbst bei längerem Stehen nur zum geringen Teil. Mit Eisenchlorid färbte sie sich blaurot. Kaliumpermanganat wurde durch sie

nicht entfärbt, wohl aber Brom. Es lag demnach, wie üblich, ein Gemisch von Keton und Enol vor.

0,1624 g gaben 0,4530 g CO_2 und 0,1176 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	76,4	76,1 %
H	7,9	8,1 „

Versuche, die Verbindung durch konzentrierte Schwefelsäure in ein Naphthalinderivat zu verwandeln, hatten keinen Erfolg, denn sowohl unter 0° wie bei Zimmertemperatur blieb das Diketon im wesentlichen unverändert.

1-Carbonamido-3,5-dimethyl-4-[β-phenyl-äthyl]-pyrazol. Als 1 g des Diketons in wenig Alkohol mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 0,54 g salzsaurem Semicarbazid und 0,66 g Natriumacetat versetzt wurde, schied sich nach 1—2 Stunden das Kondensationsprodukt aus. Ausbeute: 0,65 g.

Feine, weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 139—140°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin.

0,0826 g gaben 0,2092 g CO_2 und 0,0532 g H_2O.
0,0860 g „ 13,55 ccm N bei 22° und 749 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{17}ON_3$:		Gefunden:
C	69,1	69,1 %
H	7,0	7,2 „
N	17,3	7,5 „ .

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

Ein Apparat zum Einengen besonders empfindlicher Lösungen.

Von

Hans Schmalfuß und **Kurt Kalle.**

(Eingegangen am 27. Oktober 1924.)

Gelegentlich einer Untersuchung gewisser Zucker aus Formaldehyd mußten wir erfahren, daß die übliche Schulze-Tollenssche [1]) Eindampfapparatur für unsere empfindlichen Stoffe nicht brauchbar ist. Unsere Zucker zersetzten sich fast vollständig.

Deshalb änderten wir die Apparatur weitgehend ab, so daß sie auch für empfindliche Stoffe verwendbar ist. Der Apparat bewährte sich besonders gut und wird auch in vielen ähnlichen Fällen wertvolle Dienste leisten können.

Unser Apparat (vgl. Photographie und Textfigur) unterscheidet sich von dem Schulze-Tollensschen in folgenden Punkten:

1. Wir brachten eine Selbststeuerung an. Sie wurde nur dadurch möglich, daß wir Hebelarme verwendeten, die selbsttätig ihre Länge abwechselnd und ruckartig ändern. Diese Einrichtung gestattet es, die Lösung ohne jede Aufsicht in stetem Kreislauf weitgehend einzuengen.

2. Wir arbeiteten unter Ausschluß von Sauerstoff. Die Lösung befindet sich abwechselnd im Vakuum und in einer Kohlensäure-Atmosphäre.

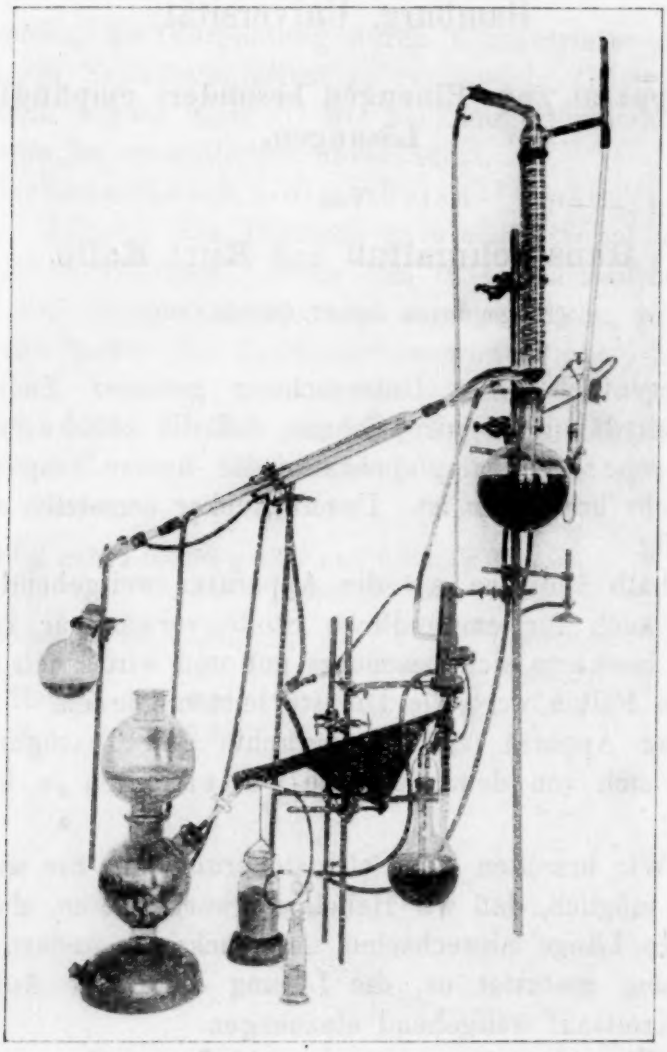
3. Die Eindampfschlange wurde derartig verlängert, daß man bei niedriger Temperatur, z. B. 40°, arbeiten kann.

---

[1]) Ann. Chem. 271, 46 (1892).

4. Mit Hilfe einer Art Warmwasser-Zentralheizung und eines Thermoregulators hielten wir die Temperatur dauernd konstant.

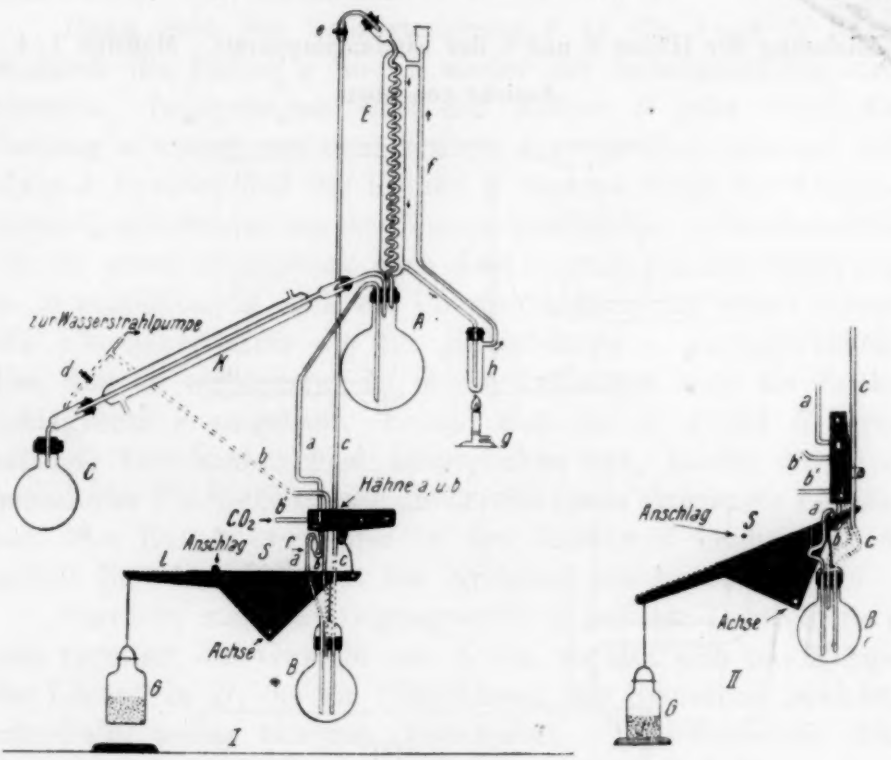
So engten wir in 2 Tagen bei 40° C 3 Liter Flüssigkeit auf 100 ccm ein.



Zu Beginn des Versuches wird der 3 Liter fassende Rundkolben *A* (vgl. Figur) mit der Flüssigkeit gefüllt, die eingedickt werden soll. Dann werden die Quetschhähne *d* und *e* geschlossen und die Wasserstrahlpumpe in Betrieb gesetzt. Die Selbststeuerung *S* befindet sich zu Beginn des Versuches in

Stellung *II*. Infolgedessen saugt das entstehende Vakuum die Luft durch die Leitung *b*, den Kolben *B* und die Leitung *a* hindurch und gleichzeitig die in *A* befindliche Lösung in *B* hinein. Sobald die Heberleitung *a* mit Flüssigkeit gefüllt ist,

Eindampfapparat. Maßstab 1 : 20.



Stellung der Hähne:

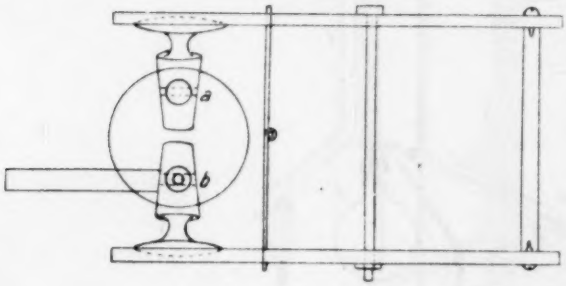
wird der Quetschhahn *d* geöffnet, so daß jetzt auf der ganzen Apparatur gleichmäßiges Vakuum liegt.

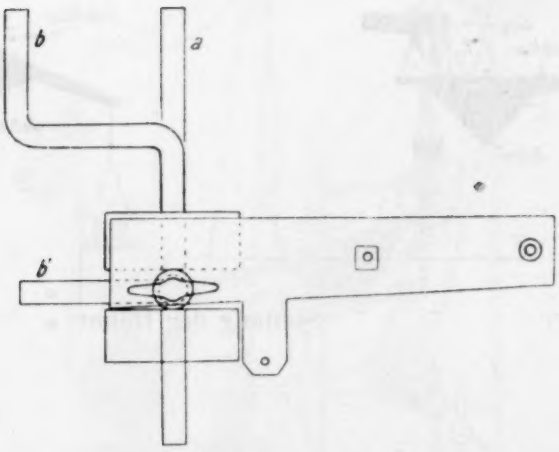
Die Lösung wird nun infolge ihrer eigenen Schwere aus dem Kolben *A* durch die Leitung *a* weiter in den Kolben *B* hinabgehebert, bis der Kolben *B* so weit gefüllt ist, daß er durch sein Übergewicht das Gegengewicht *G* überwindet. In diesem Augenblick geht die Selbststeuerung in die Lage *I*

über, indem sich gleichzeitig die Hähne der Leitungen *a* und *b* um 90° drehen. Der Hahn *a* wird dadurch geschlossen, während der Hahn *b* den Kolben *B* gegen das Vakuum absperrt und ihn gleichzeitig mit der Kohlensäure-Quelle verbindet. Infolgedessen wird das in *B* herrschende Vakuum durch einen Kohlensäure-Druck von einer Atmosphäre ersetzt. Dieser drückt

Zeichnung der Hähne *a* und *b* des Eindampfapparats. Maßstab 1 : 4.

Ansicht von oben.





Ansicht von der Seite.

die jetzt in *B* vorhandene Flüssigkeit in die Leitung *c*. Nun wird der Quetschhahn *e* so weit geöffnet, daß in der Sekunde 2—3 Tropfen der Flüssigkeit in die Eindampfschlange *E* hineintropfen. Diese Tropfen durchfließen die Schlange, die durch die Warmwasserheizungsanlage *h*, *f* auf etwa 40° gehalten wird und im Vakuum liegt. Infolgedessen verdampft hier der größte Teil der Flüssigkeit.

Der Rest der Lösung fließt wieder in den Kolben *A* hinab. Das Destillat wird durch den Kühler *K* kondensiert und tropft in den Kolben *C*. Dieser Vorgang läuft nun so lange ungestört weiter, bis die Flüssigkeit aus dem Kolben *B* so weit abgesogen ist, daß jetzt das Gegengewicht *G* über den Kolben *B* das Übergewicht bekommt.

Dann geht die Selbststeuerung *S* in die Lage *II* über, wodurch die Hähne *a* und *b* wieder die Anfangsstellung einnehmen. Infolgedessen wird der Kolben *B* jetzt durch die Leitung *a* wieder mit dem Kolben *A* verbunden, während der Hahn *b* bewirkt, daß der Kolben *B* jetzt an Stelle der Kohlensäure-Quelle wieder mit der Wasserstrahlpumpe verbunden wird. Da im ersten Augenblick nach dem Umschlagen der Steuerung in *B* gegenüber *A* noch ein Überdruck herrscht, würde dieser die Flüssigkeitssäule in der Heberleitung *a* zurückdrücken. Um dies zu verhindern, ist in die Leitung *a* noch ein Rückschlagventil *r* eingebaut. Sobald sich der in *A* und *B* herrschende Druckunterschied ausgeglichen hat, hebert die in *a* befindliche Flüssigkeitssäule die bereits etwas eingeengte Lösung aus dem Kolben *A* wieder in den Kolben *B* hinein, bis *B* gefüllt ist. Dann beginnt der Kreislauf von neuem.

Verrückt man das Gegengewicht *G* auf der Laufschiene *l* und reguliert das Gewicht von *G* ein, so läßt sich die Menge der Lösung in *B*, die ein Umschlagen der Steuerung bewirkt, innerhalb weiter Grenzen verschieben. Ein Versetzen des Gegengewichtes in der einen Richtung (in der Figur nach links) hat zur Folge, daß der Umschlag erst durch eine größere Flüssigkeitsmenge *B* hervorgerufen wird, während beim Versetzen des Gegengewichts in der entgegengesetzten Richtung die zum Umschlag der Steuerung nötige Flüssigkeitsmenge abnimmt.

Der in der Warmwasserleitung eingebaute Thermoregulator ist der Übersichtlichkeit halber nicht mit in die Figur eingezeichnet. Er befindet sich in dem Heizgefäß *h* und ist durch die Gasleitung mit dem Brenner *g* verbunden.

Da die Anordnung der beiden Hähne *a* und *b*, die mit den entsprechenden Leitungen *a* und *b* verbunden sind, in der Hauptzeichnung nicht genügend zum Ausdruck kommt, sind die Hähne in etwas größerem Maßstab nochmals besonders gezeichnet.

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

Über Grignardierungen bei Gegenwart von Wasser.

Von

Hans Schmalfuß und **Max Wetzel.**

(Eingegangen am 27. Oktober 1924.)

Es ist im allgemeinen die Ansicht verbreitet, daß bei Grignardierungen Feuchtigkeit unbedingt ferngehalten werden muß. So steht z. B. in den Methoden der organischen Chemie von Houben-Weyl, 2. Aufl. 1923, Bd. III, S. 61, zu lesen: „Es sei hier von vornherein bemerkt, daß bei ihrer (der gemischten Organo-Magnesiumverbindungen) Darstellung und(!) Umsetzung mit sehr gut getrockneten Reagenzien und in absolut trockenen Gefäßen gearbeitet werden muß.“[1])

Diese weit verbreitete Ansicht ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Ergebnisse der Untersuchungen von R. Meyer und K. Tögel über den schädlichen Einfluß von Wasser bei der Darstellung von Benzoesäure[2]) verallgemeinert worden sind.

Wir machten nun im Gegensatz hierzu die Beobachtung, daß in einem Versuch, mit feuchtem Äther aus Benzophenon das Diphenylmethylcarbinol herzustellen, die Ausbeute unerwartet gut war. Sie betrug nämlich 98%.

Wir entschlossen uns daher, den Einfluß von Wasser auf die Ausbeute näher zu studieren. Wie wir nachweisen konnten, läßt sich mit ungetrocknetem Äther in einer nicht besonders getrockneten Apparatur ein vorzügliches Grignard-Reagens darstellen. Nur zur Einleitung der Reaktion benutzten wir, um nicht unnötig lange warten zu müssen, wenige Kubikzentimeter getrockneten Äthers.

---

[1]) Vgl. auch Meyer-Jacobson, I[1], 459 (1922) und Gattermann, Praxis d. org. Chemikers (1923), 325.

[2]) Ann. Chem. **347**, 55 (1906).

Bei vergleichenden Versuchen, in denen Methylmagnesiumchlorid[1]) und Äthylmagnesiumbromid auf Benzoesäureäthylester einwirkten, ergab sich, daß die Ausbeuten durch Feuchtigkeit des Äthers nicht verschlechtert werden, wenn so viel Grignard-Reagens überschüssig vorhanden war, wie durch die Feuchtigkeit zerstört wird.

Auch sind die erhaltenen Produkte analysiert und in jeder Hinsicht denen gleichwertig, die unter Feuchtigkeitsausschluß erhalten wurden. (Die Ausbeute war in den beiden von uns angestellten Versuchen mit Äthylbromid und Benzoesäureäthylester (vgl. Versuch 3 und 4) sogar erheblich besser, als wir feuchten Äther verwandten. Worauf diese Steigerung der Ausbeute hier im einzelnen beruhte, haben wir noch nicht festgestellt.)

Benzoesäureäthylester

Vers. Nr.	grignardiert mit	Ausbeute[2])	Refraktion	Dichte	Molekularrefraktion	Siedep.
1	Methylchlorid Äther: trocken	37 % d. Th. Phenyldimethylcarbinol	$n_D^{20} = 1{,}5197$	$d_{20}^{20} = 0{,}9939$	gef. 41,62 ber. 41,69	95° 13 mm
2	Methylchlorid Äther: naß	38 % d. Th. Phenyldimethylcarbinol	$n_D^{20} = 1{,}5213$	$d_{20}^{20} = 0{,}9958$	gef. 41,65 ber. 41,69	96° 14,5 mm
3	Äthylbromid Äther: trocken	53 % d. Th. Phenyldiäthylcarbinol	$n_D^{20} = 1{,}5146$	$d_{20}^{20} = 0{,}9750$	gef. 50,75 ber. 50,92	109–110° 13,5 mm
4	Äthylbromid Äther: naß	64 % d. Th. Phenyldiäthylcarbinol	$n_D^{20} = 1{,}5146$	$d_{20}^{20} = 0{,}9759$	gef. 50,70 ber. 50,92	109–110° 13,5 mm

[1]) H. Schmalfuß, Inaugural-Dissertation, Hamburg 1921, S. 46, ferner D.R.P. Kl. 12 o 2 Nr. 374368 vom 31. 1. 1922 (Chem. Zentralbl. **1923**, IV, 721) und dies Journ. **108**, 88 (1924): Über ein neues Darstellungsverfahren von Methylmagnesiumchlorid für Grignardierungen; vgl. auch noch: Maria Bredt-Savelsberg, dies Journ. **107**, 68, 71 (1924).

[2]) Mittlere Ausbeuten zeigen besser Schwankungen nach beiden Seiten hin als sehr gute. Deshalb vermieden wir einen Überschuß an Grignard-Reagens und stellten nur das Wasser des vorher mit Wasser durchgeschüttelten und dann destillierten Äthers mit in Rechnung.

Bei dem letzten Versuch mit Äthylbromid wurde auf je ein Mol Magnesium je ein Liter feuchten Äthers verwandt, der nach J. Wade und H. Finnemore[1]) im Höchstfall 9,36 g Wasser gelöst enthält.

Wendet man Methylchlorid an, so empfiehlt es sich, das Grignard-Reagens noch mit wenig getrocknetem Äther herzustellen, weil der Niederschlag sich sonst leicht zusammenballt und das Magnesium umschließt. Später kann auch hier mit feuchtem Äther verdünnt werden.

Arbeitet man mit feuchtem Äther, so fallen die umständlichen Vorbereitungen fort, auch wird die Apparatur wesentlich einfacher.

Es liegt uns fern, diese Versuche zu verallgemeinern, wenn wir auch glauben, daß in ähnlichen Fällen Ähnliches gelten wird. Die Versuche sollen nur zeigen, daß in gewissen Fällen die Feuchtigkeit nicht unbedingt ferngehalten zu werden braucht.

Es ist natürlich selbstverständlich und berührt die prinzipielle Frage nicht, daß der Verlust an Grignard-Reagens, den das Wasser herbeiführt, wie schon gesagt, durch einen Überschuß an Reagens auszugleichen ist. Der nötige Überschuß läßt sich leicht berechnen, wenn berücksichtigt wird, daß höchstens 1,3 g Wasser in 100 ccm Äther löslich sind[2]) und daß das Molekül des Wassers zwei aktive Wasserstoffatome besitzt.

---

[1]) Soc. 95, 1849 (1909).

[2]) J. Wade u. H. Finnemore, Soc. 95, 1849 (1909).